

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Síntesis y evaluación de catalizadores bifuncionales de zirconia sulfatados como alternativa para la transesterificación y ramificación de ácidos grasos del aceite de palma**

**Marggie Lisbeth Tovar Torres**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá D.C., Colombia

2017



# **Síntesis y evaluación de catalizadores bifuncionales de zirconia sulfatados como alternativa para la transesterificación y ramificación de ácidos grasos del aceite de palma**

**Marggie Lisbeth Tovar Torres**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ciencias Química**

Director:

Título Ph.D., Química Catálisis Carlos Alberto Guerrero Fajardo

Línea de Investigación:

Química de Biocombustibles

Grupo de Investigación:

Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2017



*Dedicatoria*

*A mis padres:*

*Por ser una mano guía para actuar y vivir,*

*Por la confianza puesta en mí en un camino tan incierto y soñado,*

*Por el apoyo incondicional en momentos de tristeza y alegría,*

*Por el esfuerzo realizado para darme la oportunidad de conseguir un logro  
más;*

*A ellos, por ser las personas que ocupan un lugar muy especial en mi corazón  
y sin los cuales no estaría aquí.*

MARGGIE LISBETH TOVAR TORRES



## Agradecimientos

*A Dios, por ser mi fuerza y escudo.*

*Al profesor Carlos Alberto Guerrero, director de este proyecto, por su apoyo incondicional, aportes, críticas, paciencia y acompañamiento permanente durante este proceso. Por ser un modelo integral digno de imitar.*

*Al grupo de investigación Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales, APRENA, por su paciencia, respeto y espacios de retroalimentación de nuestras ideas, por su compromiso ético y moral hacia esta investigación.*

*A los profesores Eliseo Avella, José Manuel López, Carlos Alexander Trujillo, así como a mis compañeros y amigos William Giovanni Cortés, Manuel Fernando Acosta y Jonathan Fabián Sierra por el tiempo dedicado en la aclaración de diferentes conceptos. A Néstor Eduardo Mendieta por toda su entrega, dedicación, esfuerzo, acompañamiento constante y por las incontables horas que sacrificó durante el desarrollo de la investigación.*

*A cada uno de los profesores de la Universidad Nacional de Colombia, en especial a los del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias, que contribuyeron en mi formación como profesional y a cada una de las personas que de algún u otro modo aportaron en la elaboración y culminación de éste trabajo de grado. A la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano que permitieron el uso de equipos para la culminación de la investigación.*

*A David Fernando Vélez por su confianza en mí y constante apoyo para la culminación de este sueño. A mis padres, hermanas, mis amigos y a todas aquellas personas que no alcanzo a mencionar y que me colaboraron con sus constantes ideas y discusiones que permitieron que mi horizonte se ampliara, quienes encontraron palabras de aliento y fuerzas para no desfallecer y que contribuyeron a que esto fuera posible.*





## Resumen

El biodiesel ha sido propuesto como el principal reemplazo del diésel convencional, por lo cual su producción se ha incrementado en los últimos años. El principal inconveniente técnico de este biocombustible es que no presenta un comportamiento adecuado en ambientes fríos. Con el fin de mejorar las propiedades de flujo en frío del biodiesel, la síntesis de esteres alquílicos de ácidos grasos ramificados mediante catálisis heterogénea ha demostrado buenos resultados mejorando las mismas sin afectar significativamente otras propiedades. Teniendo en cuenta lo anterior, se propuso la síntesis, caracterización y uso de zirconia sulfatada impregnada con paladio como catalizador heterogéneo sobre triglicéridos con ácidos grasos saturados e insaturados característicos del aceite de palma para llevar a cabo la reacción de transesterificación y ramificación de las cadenas carbonadas. El catalizador fue preparado partiendo de hidróxido de zirconio, como precursor de zirconia, y sulfato de amonio, como agente sulfonante, seguido de impregnación por humedad incipiente y reducción de ácido cloropaládico, el cual fue caracterizado por Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), Desorción a temperatura programada con amoniaco (TPD-NH<sub>3</sub>), y fisisorción de nitrógeno. Debido a los tratamientos aplicados se obtuvo catalizadores mesoporosos, con área superficial hasta 72 m<sup>2</sup>/g y acidez fuerte, facilitando el arribo y adsorción de los ácidos grasos a los sitios activos de carácter ácido y del metal. La reacción de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas fue llevada a cabo simultáneamente a condiciones de temperatura de 100 °C, tiempo de reacción 195 min, relación molar de aceite y alcohol 1:17, cantidad de catalizador 5 %wt, a presión constante de 8,16 atm, y sus resultados se comparan al utilizar catalizador de zirconia sulfatada con y sin paladio. Los productos de la reacción fueron caracterizados mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN), con lo cual se logra determinar la eficiencia del catalizador en llevar a cabo tanto la transesterificación de los triglicéridos del aceite de oleína de palma, así como la ramificación de sus cadenas carbonadas, por lo

que puede ser utilizado como catalizador bifuncional, específicamente como una alternativa para mejorar las propiedades del biodiesel obtenido con este catalizador. A partir de lo anterior, se recomienda para investigaciones futuras realizar un estudio detallado de las propiedades de flujo en frío del producto obtenido, y comparar con el diésel convencional que actualmente se utiliza como combustible.

**Palabras clave:** Zirconia sulfatada, catalizador bifuncional, transesterificación, ramificación de cadenas carbonadas, Ésteres alquílicos ramificados.

## Abstract

Biodiesel has been proposed as the main replacement for conventional diesel, so its production has increased in recent years. The main technical drawback of this biofuel is that it doesn't exhibit adequate behavior in cold environments. In order to improve the cold flow properties of biodiesel, the synthesis of chemical stereotypes of branched fatty acids by heterogeneous catalysis has shown that the results are better than others. Taking into account the above, we proposed the synthesis, characterization and use of sulfated zirconia impregnated with palladium as a heterogeneous catalyst on triglycerides with saturated and unsaturated fatty acids characteristic of palm oil to carry out the reaction of transesterification and branching of carbon chains. The catalyst was prepared starting from zirconium hydroxide, as a precursor of zirconia, and ammonium sulfate, as sulfonating agent, followed by incipient wetness impregnation and reduction of chloropalladic acid, which was characterized by FT-IR, DRX, SEM, EDX, TPD-NH<sub>3</sub>, and nitrogen sorptometry. Because the treatments, mesoporous catalysts, with surface area up to 72 m<sup>2</sup>/g and high acidity were obtained, facilitating the arrival and adsorption of triglycerides to the active sites of acid character and metal. The reaction of transesterification and branching of the carbon chains was carried out simultaneously at a temperature of 100 °C, a reaction time of 195 min, a molar ratio of oil and alcohol 1:17, a quantity of catalyst 5% wt, at a constant pressure of 120 psi, and their results are comparable when using sulfated zirconia catalyst with and without palladium. The products of the reaction were characterized by RMN, which achieves the efficiency of the catalyst in carrying out as well as transesterification of triglycerides of palm olein oil, as well as the branching of its carbon chains, so it can be used as a bifunctional catalyst, specifically as an alternative to improve the cold flow properties of biodiesel. From the above, it is recommended for future research a very detailed study in each of the properties of cold flow of the product obtained, and with this, it is compared with the conventional diesel that currently uses as fuel.

**Keywords:** Sulfated zirconia, bifunctional catalyst, transesterification, branching of carbon chains, branched alkyl esters



# Contenido

Resumen	IX
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XVIII
Lista de Símbolos y abreviaturas	XIX
<b>Introducción</b>	<b>21</b>
<b>1. Marco teórico</b>	<b>23</b>
1.1 Biodiesel	23
1.1.1 Producción de biodiesel y su relación con los combustibles fósiles	23
1.1.2 Biodiesel en Colombia	30
1.1.3 Propiedades como combustible	32
1.2 Zirconia como catalizador	38
1.2.1 Zirconia	38
1.2.2 Estructura del zirconio (IV)	38
1.2.3 Hidróxido de zirconio	39
1.2.4 Química del ion zirconio	41
1.2.5 Estructura cristalina de la zirconia	42
1.2.6 Transformación de fase	44
1.3 Zirconia sulfatada	46
1.3.1 Usos de la zirconia sulfatada (SZ) para producción de biodiesel	54
1.3.2 Usos de la zirconia sulfatada para ramificación de cadenas carbonadas	56
1.3.3 Influencia del método de sulfonación	58
1.3.4 Influencia del método de preparación	59
1.3.5 Influencia de la temperatura de calcinación	60
1.3.6 Reutilización de la zirconia sulfatada	61
1.3.7 Zirconia sulfatada con paladio	62
1.4 Identificación del problema	63
1.5 Justificación	63
1.6 Objetivos	64
1.6.1 Objetivo general	64
1.6.2 Objetivos específicos	64
<b>2. Síntesis y caracterización de la zirconia sulfatada</b>	<b>66</b>
2.1 Síntesis de zirconia sulfatada con y sin paladio	66
2.1.1 Método impregnación por humedad incipiente	67
2.1.2 Desarrollo experimental	70

2.2	Caracterización de zirconia sulfatada con y sin paladio .....	75
2.2.1	Caracterización por espectroscopía infrarroja (FT-IR) .....	75
2.2.2	Caracterización por difracción de rayos X (DRX).....	84
2.2.3	Caracterización por fisisorción de nitrógeno (BET) .....	99
2.2.4	Caracterización por desorción a temperatura programada con NH <sub>3</sub> (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	102
2.2.5	Caracterización por microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) .....	106
2.3	Conclusiones .....	107
<b>3.</b>	<b>Actividad catalítica de la zirconia sulfatada con y sin paladio .....</b>	<b>108</b>
3.1	Desarrollo experimental .....	108
3.2	Evaluación de la actividad catalítica de la zirconia sulfatada con y sin paladio .....	110
3.3	Conclusiones .....	119
<b>4.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>121</b>
4.1	Conclusiones .....	121
4.2	Recomendaciones .....	122

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Reacción de transesterificación .....	26
<b>Figura 1-3:</b> Distribución del porcentaje de mezcla de biodiesel en Colombia. ....	31
<b>Figura 1-4:</b> Modelo de organización intermolecular de los éteres metílicos de ácidos grasos. a) Ésteres metílicos de ácidos grasos saturados. b) Ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados .....	34
<b>Figura 1-5:</b> Representación de las moléculas: A) Estereato de metilo. B) Esterato de isobutilo. C) Oleato de metilo. D) Oleato de isobutilo .....	37
<b>Figura 1-6:</b> Estructura del catión complejo $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ formado por un tetramero polimérico.....	39
<b>Figura 1-7:</b> Estructura de la especie polimérica en solución formada por el complejo tetramero de Zr (IV). Las unidades tetraméricas $\text{Zr}_4(\text{OH})_8$ están representadas por las líneas cuadradas sólidas, la línea discontinua representa los grupos hidroxilo, y los puentes de grupos hidroxilo están representados por las líneas discontinuas dobladas .....	40
<b>Figura 1-8:</b> Las posiciones atómicas de los átomos de circonio y oxígeno en la estructura cúbica del cristal de zirconia .....	43
<b>Figura 1-9:</b> Estructura cristalina de la zirconia: (a) proyección para la capa $\text{ZrO}_7$ de fase monoclinica, (b) proyección para la capa de $\text{ZrO}_8$ de la fase tetragonal, (c) proyección de la capa $\text{ZrO}_8$ de fase cúbica, y (d) distancias angulares e interatómicas en la capa de $\text{ZrO}_7$ monoclinica .....	43
<b>Figura 1-10:</b> Modelo propuesto de zirconia sulfatada; a): modelo propuesto por Yamaguchi [105], b): modelo propuesto por Ward .....	48
<b>Figura 1-11:</b> Modelo de zirconia sulfatada propuesta por Davis .....	48
<b>Figura 1-12:</b> Modelo de zirconia sulfatada propuesta por Clearfield .....	49
<b>Figura 1-13:</b> Modelo de zirconia sulfatada propuesta por Babou .....	50
<b>Figura 1-14:</b> Modelo de zirconia sulfatada propuesta por White .....	50
<b>Figura 1-15:</b> Mecanismo de reacción de transesterificación de un monoglicérido con zirconia sulfatada. ....	54
<b>Figura 1-16:</b> Reacción de isomerización de alcanos .....	57
<b>Figura 1-17:</b> Sitios ácidos Lewis y Brönsted en la fase tetragonal de la zirconia sulfatada hidratada .....	59
<b>Figura 2-1:</b> Distribución desfavorable del precursor activo después de la impregnación y el secado .....	68
<b>Figura 2-2:</b> Diagrama de flujo para la síntesis de zirconia sulfatada con y sin paladio .....	73

<b>Figura 2-3:</b>	Espectros FT-IR de los catalizadores 2 y 4 para evaluar el efecto de la temperatura de calcinación .....	76
<b>Figura 2-4:</b>	Diagrama de fase superficial de la zirconia sulfatada tetragonal como una función del potencial químico del $\text{H}_2\text{SO}_4$ a 298 °K. La presión se grafica en una escala logarítmica .....	77
<b>Figura 2-5:</b>	Espectros FT-IR de los catalizadores 6 y 7 para evaluar el efecto de la temperatura de calcinación .....	79
<b>Figura 2-6:</b>	Sulfato inorgánico quelante bidentado .....	79
<b>Figura 2-7:</b>	Espectro FT-IR de los catalizadores 1 y 3 para evaluar efecto del tiempo de calcinación .....	80
<b>Figura 2-8:</b>	Espectro FT-IR de los catalizadores 2 y 5 para evaluar efecto del tiempo de calcinación .....	81
<b>Figura 2-9:</b>	Espectro FT-IR de los catalizadores 3 y 5 para evaluar efecto de la carga de $\text{SO}_4$ .....	82
<b>Figura 2-10:</b>	Espectro FT-IR de los catalizadores 1 y 2 para evaluar efecto de la carga de $\text{SO}_4$ .....	83
<b>Figura 2-11:</b>	Espectro FT-IR de los catalizadores 7 y 8 para evaluar efecto de la carga de Pd .....	84
<b>Figura 2-12:</b>	Difractograma de los catalizadores 6 y 7 para evaluar efecto de la temperatura de calcinación .....	87
<b>Figura 2-13:</b>	Difractograma de los catalizadores 2 y 4 para evaluar efecto de la temperatura de calcinación .....	88
<b>Figura 2-14:</b>	Difractograma de los catalizadores 1 y 3 para evaluar efecto del tiempo de calcinación .....	89
<b>Figura 2-15:</b>	Difractograma de los catalizadores 2 y 5 para evaluar efecto del tiempo de calcinación .....	90
<b>Figura 2-16:</b>	Difractograma de los catalizadores 1 y 2 para evaluar el efecto de la carga de $\text{SO}_4$ .....	91
<b>Figura 2-17:</b>	Difractograma de los catalizadores 3 y 5 para evaluar el efecto de la carga de $\text{SO}_4$ .....	92
<b>Figura 2-18:</b>	Difractograma de los catalizadores 7 y 8 para evaluar el efecto de la carga de Pd .....	93
<b>Figura 2-19:</b>	Difractograma patrón de la zirconia pura .....	94
<b>Figura 2-20:</b>	Imágenes SEM de materiales catalíticos de zirconia a) Sulfatada y b) Sin sulfatar .....	95
<b>Figura 2-21:</b>	Diagrama de Presión-Temperatura de la zirconia a granel y microcristalina .....	98
<b>Figura 2-22:</b>	Isotermas de los catalizadores de zirconia sulfatada con y sin paladio.	101
<b>Figura 2-23:</b>	Análisis de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- $\text{NH}_3$ ) .....	105



<b>Figura 3-1:</b>	Reactor de alta presión en acero inoxidable utilizado para la reacción de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas con zirconia sulfatada con y sin paladio. ....	109
<b>Figura 3-2:</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de los productos de reacción con a) Zirconia sulfatada con Paladio, b) Zirconia sulfatada sin Paladio .....	111
<b>Figura 3-3:</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ y DEPT 135 de los productos de reacción con a) Zirconia sulfatada con Paladio, b) Zirconia sulfatada sin Paladio .....	113
<b>Figura 3-4:</b>	Ampliación del espectro de RMN $^{13}\text{C}$ y DEPT 135 que confirma transesterificación y ramificación al utilizar catalizador a) con paladio b) sin paladio .....	116
<b>Figura 3-5:</b>	Ampliaciones de regiones de los espectros de RMN $^1\text{H}$ y RMN $^{13}\text{C}$ y DEPT 135 que muestran señales de $\text{CH}_3$ de dos especies diferentes en los productos obtenidos al utilizar catalizador a) con paladio b) sin paladio .....	117
<b>Figura 3-6:</b>	Ampliaciones de los espectros de RMN $^{13}\text{C}$ y DEPT 135 de las mezclas de reacción con catalizador a) con paladio b) sin paladio, que muestran la existencia exclusiva de señales de carbonos metilénicos, $\text{CH}_2$ , en la región de 70,0 a 20,0 ppm.....	118

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1:</b> Propiedades del biodiesel, del diésel y de sus mezclas para motores .....	24
<b>Tabla 1-2:</b> Efecto de las características de la estructura de los ésteres alquílicos de ácidos grasos sobre sus propiedades como combustible.....	25
<b>Tabla 1-3:</b> Tipos de catalizadores para la reacción de transesterificación.....	28
<b>Tabla 1-4:</b> Propiedades de algunos ésteres alquílicos de ácidos grasos .....	34
<b>Tabla 1-5:</b> Propiedades de flujo en frío de los ésteres alquílicos producidos .....	36
<b>Tabla 1-6:</b> Propiedades físicas del óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ).....	41
<b>Tabla 2-1:</b> Factores experimentales para la síntesis de zirconia sulfatada con y sin paladio .....	71
<b>Tabla 2-2:</b> Condiciones de síntesis para cada catalizador .....	71
<b>Tabla 2-3:</b> Valores del tamaño de partícula de cada catalizador a partir de la ecuación de Sherrer. ....	95
<b>Tabla 2-4:</b> Análisis de área superficial BET, volumen de poro y tamaño promedio de poro de las zirconias sulfatadas con y sin paladio.....	100
<b>Tabla 2-5:</b> Acidez de los materiales catalíticos determinada por desorción a temperatura programada de amoníaco ( $\text{TPD-NH}_3$ ) .....	103
<b>Tabla 2-6:</b> Promedio de la composición de los diferentes elementos en superficie a partir de los datos de la espectroscopia de rayos X con energía dispersa (EDX).....	106
<b>Tabla 3-1:</b> Factores experimentales para la reacción de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas con zirconia sulfatada con y sin paladio.....	108
<b>Tabla 3-2:</b> Perfil de ácidos grasos del Aceite de Oleína de Palma y del Aceite de Palma. ....	110
<b>Tabla 3-3:</b> Asignación de señales de RMN $^1\text{H}$ de los productos de la reacción de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas.....	112
<b>Tabla 3-4:</b> Asignación de señales de RMN $^{13}\text{C}$ y DEPT 135 de los productos de la reacción de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas.....	114

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
$A$	Área
$A_{BET}$	Área interna del sólido
$A_g$	Área transversal de la fase gaseosa
$A_s$	Área transversal de la carga a granel
$a$	Coeficiente
$V_m$	Volumen de gas requerido
$P_o$	Presión de saturación
$P/P_o$	Presión relativa

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
$\alpha_{BET}$	Factor de superficie
$\bar{A}$	Longitud molecular y atómica
$\Delta_c H^\circ$	Entalpía estándar de combustión
$\nu$	Número de onda en $\text{cm}^{-1}$
$\lambda$	Longitud de onda en micras

### Abreviaturas

Abreviatura	Término
$SZ$	Zirconia sulfatada
$Pd-SZ$	Zirconia sulfatada con paladio
$CP$	Punto de nube
$PP$	Punto de fluidez
$CFPP$	Punto de obstrucción de filtro en frío
$P.F.$	Punto de fusión
$I.S.O.$	Índice de estabilidad a la oxidación de aceites
$\nu$	Viscosidad
$C.N.$	Número de cetano
$L$	Lubricidad
$ME$	Metil éster

**Abreviatura    Término**

---

<i>EE</i>	Etil éster
<i>n-PE</i>	n-propil éster
<i>n-BE</i>	n-Butil éster
<i>FAME</i>	Ésteres metílicos de ácidos grasos
<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials
<i>FT-IR</i>	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>SEM-EDX</i>	Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
<i>TPD-NH<sub>3</sub></i>	Desorción a temperatura programada con amoníaco

## Introducción

La oferta energética del mundo se dirige hacia la producción de energía renovable, es decir la que se obtiene de fuentes naturales que se renuevan naturalmente dentro de la sostenibilidad ambiental. Esto combinado con el estudio de nuevos materiales y las nuevas tecnologías, juegan un papel fundamental en el avance de los procesos industriales, específicamente en la producción de energía. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos materiales de soporte para la catálisis, como lo son la zirconia sulfatada propuestos en esta investigación, constituyen un aporte significativo con el medio ambiente que amerita un estudio en detalle.

Los catalizadores de zirconia sulfatada han sido empleados en diversas aplicaciones, tales como la transesterificación, la isomerización de alquenos, el hidrocrackeo y la alquilación [1], demostrando un alto desempeño catalítico debido a sus propiedades mecánicas y químicas como lo son el área superficial estable a altas temperaturas, porosidad y alta acidez y basicidad superficial [2]. Por otro lado, debido a que la oferta nacional de biodiesel es mucho menor que el consumo de diésel (5'618.445 Ton), Colombia no ha cumplido la meta gubernamental de hacer mezclas con el 20% de biodiesel, así que actualmente se hacen mezclas de 2%, 9% y 10% en diferentes regiones del país [3]–[6]. Por consiguiente, a partir de las reacciones de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas, se busca determinar su actividad catalítica como un catalizador bifuncional, de tal manera que se pueda proponer como una alternativa para obtener un biocombustible con propiedades de flujo en frío mejoradas.

Por lo antes mencionado, en éste trabajo se señala a la zirconia sulfatada como un catalizador bifuncional para llevar a cabo simultáneamente las reacciones de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas, y proponer su uso en la determinación de las propiedades de flujo en frío del biodiesel mejoradas. La primera parte de este trabajo contempla la descripción de algunos conceptos y descripción de las

propiedades del material catalítico empleado para la síntesis del producto final. Más adelante se describen los procesos de síntesis y la caracterización de los materiales catalíticos obtenidos, posteriormente se realiza discusión de los resultados de actividad catalítica y finalmente se presentan las conclusiones y perspectivas de la investigación realizada.

.

# **1.Marco teórico**

## **1.1 Biodiesel**

### **1.1.1 Producción de biodiesel y su relación con los combustibles fósiles**

Actualmente, muchas de las investigaciones se están centrando en la búsqueda de una alternativa diferente al uso de los combustibles fósiles como fuente de energía, debido a que éstos se consideran no sustentables, ya que provienen de fuentes no renovables, y además, porque contribuyen con la contaminación del medio ambiente [7]. Teniendo en cuenta lo anterior, la producción de biodiesel a partir de fuentes renovables, como semillas de plantas, aceites vegetales y grasas animales, está tomando cada vez mayor auge e interés, al contribuir en el balance de CO<sub>2</sub> y al reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [8] considerándolo de ésta forma como un sustituto amigable con el medio ambiente, lo que ha conllevado a diversos estudios que promuevan el mejoramiento de sus propiedades, de tal forma que asegure su sostenibilidad.

Normalmente, el biodiesel es menos estable y solidifica a mayores temperaturas que el diésel de origen fósil [7], además de que presenta un mayor punto de inflamabilidad, número de cetano, mayor contenido de humedad, sedimentos y una menor densidad. En la Tabla 1-1 se observa las propiedades del biodiesel que permiten su mezcla con diésel, hasta concentraciones del 20% sin que se altere de manera significativa la eficiencia de los motores, ni que se haga necesario modificaciones en los mismos. Mezclas con

contenido del biocombustible superiores, tiene efectos negativos sobre la eficiencia y la vida útil de los motores, principalmente debido a las malas propiedades de flujo en frío, mayor viscosidad y un menor poder de combustión del biodiesel [9].

**Tabla 1-1:** Propiedades del biodiesel, del diésel y de sus mezclas para motores

Propiedad	Unidad	Aceite de palma (33)	Biodiesel de palma (34)	Biodiesel (ASTM D6751)	Diésel Colombia (Ecopetrol)	Mezclas B6-B20 (ASTM D7467)
Viscosidad cinemática (40°C)	mm <sup>2</sup> /s	39,6	4,33	1,9-6,0	2,0-5,0	1,9-4,1
Punto de inflamabilidad	°C	267	434	130min	52 min	52 min
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0,92	0,8642	0,86-0,9	0,876 min	-
Poder calorífico	MJ/Kg	-	39,84	-	42,53	-
Número de cetano	-	42	57,3	47 min	45	40 min
Punto de nube	°C	31	16	Sin Reportar	N.A.	Sin Reportar
Punto de fluidez	°C	-	12	-	3	-
Punto de obstrucción de filtro en frío	°C	-	12	-	-	-
Contenido de azufre	%	<0,005	<0,005	0,05 Max	0,5 Max	0,05

En la Tabla 1-2 se resume el efecto estructural de los ésteres alquílicos sobre sus propiedades como combustible. Otros constituyentes menores que se encuentran de manera significativa en el aceite de palma y el biodiesel derivado [10][11] como monoglicéridos [12], esteril glucósidos libres [11] y acetilados, así como jabones [13], tienen un efecto negativo sobre la calidad del combustible [14]. El biodiesel solubiliza estos compuestos mejor a bajas temperaturas [7].



**Tabla 1-2:** Efecto de las características de la estructura de los ésteres alquílicos de ácidos grasos sobre sus propiedades como combustible [10][15]

<b>Característica de la estructura</b>	<b>P.F.</b>	<b>E.O.</b>	<b>N</b>	<b><math>\Delta_c H^\circ</math></b>	<b>C.N.</b>	<b>L.</b>
Longitud de cadena	-	+	-	+	+	+
Mayor número de dobles enlaces	+	-	+	-	-	+
Estereoisómero cis-	+	-	+	N.E.	*	*
Longitud del alcohol usado	+	-	-	+	N.E.	N.E.

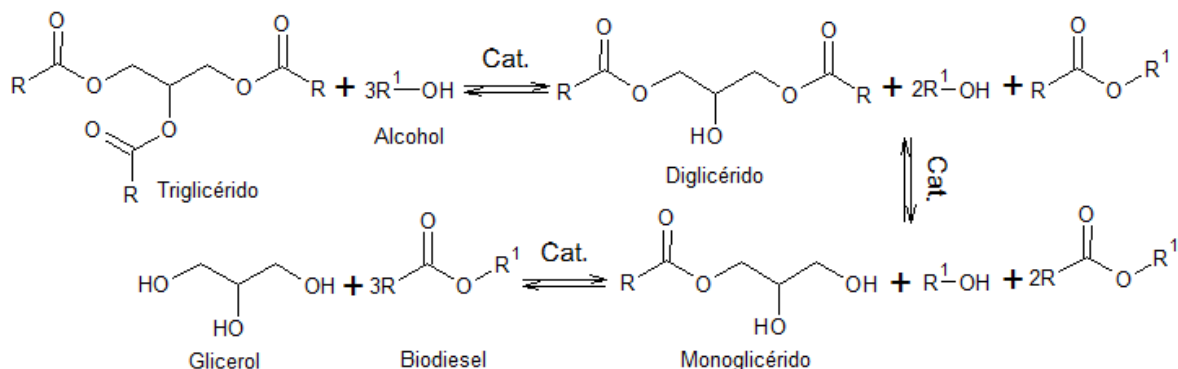
+ Afecta de manera positiva la propiedad    - Afecta de manera negativa la propiedad    N.E.: No tiene efecto sobre la propiedad    \* No ha sido reportado el efecto sobre la propiedad    P.F.: Punto de fusión    E.O.: Estabilidad a la oxidación  
v: Viscosidad     $\Delta_c H^\circ$ : Entalpía estándar de combustión    C.N.: Número de cetano    L: Lubricidad

#### ▪ Reacción de transesterificación

Para la producción de biodiesel se lleva a cabo la reacción de transesterificación, con la cual, se obtiene alquilésteres a partir de diferentes tipos de materia prima, tales como aceites de plantas, grasas animales, aceite usado y algas, teniendo en cuenta su fácil disponibilidad, que sea ambientalmente aceptable y económicamente razonable [16].

Durante la transesterificación, se lleva a cabo la reacción de alguna de las anteriores materias primas con un alcohol con longitud corta (1 a 4 átomos de carbono) [17] [18] en presencia de un catalizador, ya sea homogéneo [17][19], heterogéneo [19] o enzimático [20] [21], obteniendo una mezcla de ésteres de ácidos grasos y como subproducto, glicerol [17]. El sistema catalítico es una de las variables que influye en el rendimiento, conversión y cinética de la reacción de transesterificación [22], por lo que se ha sintetizado una gran variedad de catalizadores [23] que facilitan la producción de biodiesel, teniendo en cuenta factores, tales como costos, calidad, separación de productos, disponibilidad, y la actividad catalítica [24].

**Figura 1-1:** Reacción de transesterificación [10]



- Catálisis homogénea

Durante éste tipo de proceso, se utiliza un catalizador líquido, principalmente ácido y básico [17]. Aunque éste fue el primer método convencional aplicado en la producción de biodiesel, actualmente, las investigaciones se enfocan en la aplicación de catalizadores heterogéneos debido a que el glicerol producido es de baja calidad y exige un largo proceso de destilación para su purificación, lo que conlleva a un aumento en el costo de los productos finales, biodiesel y glicerina [19].

- Catálisis heterogénea

Para la producción de biodiesel a partir de transesterificación heterogénea, se utiliza un catalizador que permanece en diferente fase a la de los reactantes. Éste tipo de transesterificación es utilizado porque el catalizador puede ser reutilizado, la cantidad de agua residual durante este proceso es mínima, y en algunos casos no hay presencia, la separación del biodiesel del glicerol es mucho más fácil, y el alcohol (metanol o etanol) no se mezcla con el catalizador heterogéneo sólido, lo que permite que sea mucho más fácil separar al catalizador del biodiesel [19].

En términos generales, el mecanismo de la reacción de transesterificación se realiza en 4 pasos.

- Paso 1: Abstracción del protón del alcohol por un catalizador B, generando el alcóxido.

- Paso 2: Los alcóxidos atacan al carbonilo del triglicérido, formando así un ion intermedio tetraédrico.
  - Paso 3: Generación del ion diglicérido y la molécula de alquil éster.
  - Paso 4: El ion diglicérido reacciona con el catalizador protonado y formará el diglicérido para continuar el ciclo y la recuperación del catalizador.
- Catálisis enzimática

La biocatálisis en la producción de biodiesel se lleva a cabo con el uso de un grupo de enzimas llamadas lipasas, las cuales son producidas por microorganismos, animales y plantas, y se pueden clasificar en dos grupos: Lipasas extracelulares y lipasas intracelulares; éstas últimas se emplean en la forma de “células enteras”, eliminando los procesos de purificación y separación de la enzima [20]. La biocatálisis se caracteriza por su alta selectividad y eficiencia, ausencia de reacciones secundarias y alto rendimiento de los ésteres metílicos, recuperación del glicerol más fácil y de alto grado [21], sin embargo presenta ciertas desventajas, como su desactivación al reaccionar con metanol o etanol (alcoholes comúnmente utilizados para la transesterificación), ya que estos poseen efectos inhibitorios en las lipasas [25], acción que puede ser superada si el alcohol se agrega poco a poco. De igual forma, su aplicación comercial presenta obstáculos por los altos costos que requieren la producción del catalizador enzimático, tiempo de reacción muy lenta y por la limitación en la regeneración y reutilización del biocatalizador al ser utilizado durante un largo tiempo [21].

- Catalizadores utilizados para la producción de biodiesel

El sistema catalítico es una de las variables que influye en el rendimiento, conversión y cinética de la reacción de transesterificación [22], por lo que ha sido de gran interés la búsqueda de catalizadores que mejoren y faciliten la producción de biodiesel, teniendo en cuenta, de igual forma, otros factores, tales como costos, calidad, separación de productos, disponibilidad, y por supuesto, la actividad catalítica, conllevando esto a que cada uno de los tipos de catalizadores utilizados presenten una serie de ventajas y desventajas [24]. La Tabla 1-3 muestra los principales catalizadores utilizados, tanto para transesterificación homogénea, como transesterificación heterogénea y enzimática.

**Tabla 1-3:** Tipos de catalizadores para la reacción de transesterificación [23].

Catalizador	Condiciones de reacción			Desempeño	Comentarios
	Temperatura (°C)	Alcohol (Relación alcohol/aceite)	Tiempo de reacción (h)		
Catálisis homogénea básica					
NaOH	60	Metanol (7:1)	0,33	Rend: 88,8%	Exceso de catalizador conduce a formación de jabón
KOH	87	Metanol (9:1)	2	Rend: 87%	--
Catálisis homogénea ácida					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95	Metanol (20:1)	20	Conv:>90 %	--
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70	Metanol (245:1)	4	Rend: 99%	--
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65	Metanol (30:1)	69	Conv: 99%	--
Dos pasos: Catálisis ácida seguida por catálisis básica					
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> seguido por KOH	A: 95 B: 65	A: Metanol (10:1) B: Metanol (6:1)	A: 2 B: 1	Conv: 97%	--
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> seguido por KOH	A: 100 B: 100	A: Metanol (9:1) B: Metanol (7,5:1)	A: 2 B: 1	Conv: 96%	--
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> seguido por CaO	A: 60 B: 60	A: Metanol (7:1) B: Metanol (7:1)	A: 3 B: 3	Conv: 81,3%	--
Catálisis heterogénea básica					
CaO	60-65	Metanol (12:1)	1	Rend:66%	Jabón de calcio detectado
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60	Metanol (6:1)	2	Rend: 97,3%	--
Cenizas de aceite de palma	60	Metanol (18:1)	0,5	Rend: 71,7%	--
Catálisis heterogénea ácida					
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	75	Metanol a ácido oleico (19,4:1)	20	ConvFFA: 85%	Se utilizó reactor de lecho relleno

Zeolita Y (Y756)	460	Metanol (6:1)	0,37	Rend: 26,6%	--
Catalizador a base de carbono derivado de almidón	80	Metanol (30:1)	8	Rend: 92%	--
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ (PW <sub>12</sub> )	65	Metanol (70:1)	14	Rend: 87%	Se utilizó zeolita 4Å para adsorber agua
$Zr_{0,7}H_{0,2}PW_{12}O_{40}$ (ZrHPW)	65	Metanol (20:1)	8	Rend: 98,9%	Catalizador nanoestructurado contiene dobles sitios activos
ZS/Si	200	Metanol (18:1)	5	Rend: 98%	--
$SO_4^{2-}/TiO_2-SiO_2$	200	Metanol (9:1)	4	Rend: 90%	--
$SO_4^{2-}/SnO_2-SiO_2$	150	Metanol (15:1)	3	Rend: 92,3%	--
<i>Catálisis enzimática</i>					
Pseudomonas cepacia (PS 30)	38,4	Etanol (6,6:1)	2,47	Rend: 96%	Segunda porción de lipasa SP435 se añadió después de 1h de reacción
Candida antártica (Novozym 435)	30	Metanol (3:1)	50	Conv: 90,4%	Tres pasos
Novozym 435	40	Metanol (4:1)	12	Rend: 88%	Se utilizó ter-butanol como cosolvente
Bacillus subtilis encapsulado en partículas magnéticas	40	Metanol (1:1)	72	Rend: 90%	El metanol se agregó en dos paso a paso
Rhizopus oryzae	40	Metanol (4:1)	30	Rend: 88-90%	El metanol se agregó en tres paso a paso
Penicillium expansum inmovilizada sobre resina D4020	35	Metanol (1:1)	7	Rend: 92,8%	El metanol se agregó en tres paso a paso. La sílice gel azul adsorbe el

					exceso de agua
--	--	--	--	--	-------------------

- Materia prima para la producción de biodiesel

La producción de biodiesel se lleva a cabo a partir de diferentes tipos de materia prima, tales como aceites de plantas, grasas animales, aceite usado y algas, teniendo en cuenta fácil disponibilidad, que sea ambientalmente aceptable y económicamente razonable [16]. En el caso de los aceites de plantas, los aceites comestibles presentan la desventaja de tener implicaciones con los alimentos a largo plazo, situación que no ocurre con los aceites no comestibles, pero que tienen mayor viscosidad, menor volatilidad y mayor porcentaje de residuos de carbón [26]. Con respecto a las grasas animales, el biodiesel obtenido se caracteriza por el alto número de cetano y punto de filtro en frío por la gran cantidad de ácidos grasos saturados en las grasas, y tiene menos resistencia a la oxidación por la ausencia de antioxidantes naturales [16]. El aceite usado, aunque tiene una influencia positiva hacia el medio ambiente, éste se encuentra impuro por el alto contenido de ácidos grasos libres, lo que requiere pretratamientos, lo cual hace que la producción de biodiesel sea más complicada y costosa [16]. Y las algas, aunque el rendimiento del biodiesel es mucho mejor [27], presenta un elevado costo de producción [26].

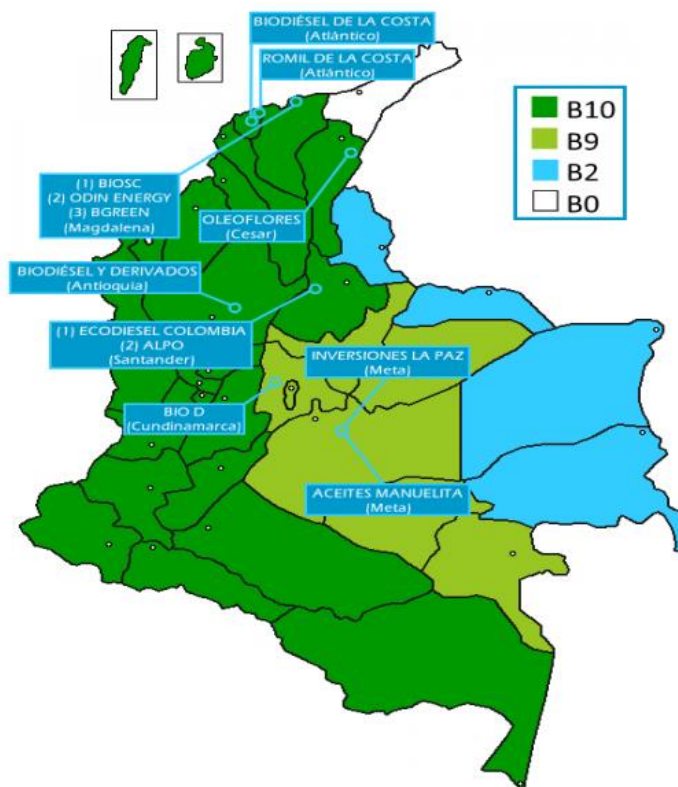
### 1.1.2 Biodiesel en Colombia

En Colombia, el biodiesel se produce a partir de aceite de palma, por ser esta una materia prima con rendimientos por hectárea máximos (4,2 MTon/Ha año) [28], con lo cual suple la demanda de esta industria.

Para el 2016, la industria de la palma que se distribuye a lo largo de la geografía nacional, produjo 1'143.446 toneladas de aceite, de las cuales, 50% se usaron para la producción de 447.768 toneladas de biodiesel en las doce plantas de producción de biodiesel que actualmente operan en el país [6]. Debido a que la oferta doméstica de biodiesel es mucho menor que el consumo de diésel (5'618.445 Ton), no se ha cumplido la meta

gubernamental de hacer mezclas con el 20% de biodiesel, por lo que actualmente se hacen mezclas de 2%, 9% y 10% en diferentes regiones del país [3]–[6].

**Figura 1-2:** Distribución del porcentaje de mezcla de biodiesel en Colombia. Fuente: Fedebiocombustibles [6]



#### ▪ Composición del aceite de palma

El aceite de palma es un cultivo tropical, tanto en su origen como en su expansión, que a lo largo de los años ha tenido diferentes usos, tanto a nivel doméstico, medicinal y producción de biocombustibles. Los cinco países que se caracterizan por ser los principales productores de ésta planta son Indonesia, Malasia, Tailandia, Colombia y Nigeria [29], que en el caso de Colombia, por estar ubicado en el trópico, presenta buenas condiciones climáticas que favorecen su producción (1.108'000.000 ton/año a nivel mundial) [30].

#### Clasificación taxonómica del aceite de palma

- División: Fanerógama

- Tipo: Angiosperma
- Orden: Palmales
- Familia: Palmaceae
- Género: *Elaeis*
- Especie: *E. guineensis*

El aceite de palma es la planta productora de aceite más eficiente [31], y es una fuente interesante para la producción de biodiesel debido a su bajo precio, contenido de aceite relativamente alto, 40%, y gran rendimiento de aceite por área por año. Dentro de los principales ácidos grasos que incluye son: Palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1) y linoleico (18:2). Debido a la presencia de estos ácidos grasos saturados en el aceite, tiene mejor estabilidad a la oxidación en comparación con otros aceites vegetales [32].

### 1.1.3 Propiedades como combustible

La fuente de la que procede el biodiesel influye en las propiedades físicas y combustibles del biodiesel, como son la longitud de la cadena, grado de insaturación y ramificación de la cadena [33]; teniendo en cuenta que el grado de insaturación de los ácidos grasos y la longitud de la cadena influye en la temperatura de reacción y conversión de glicéridos, y por consiguiente, en el rendimiento del biodiesel y su viabilidad económica [34]; y para el caso de las propiedades combustibles, son afectadas por el número de cetano, emisiones, calor de combustión, flujo en frío, estabilidad oxidativa, viscosidad y lubricidad [33]. Pero principalmente por el cloud point (punto de nube) el cual hace referencia al aumento de tamaño de los núcleos de cristales, debido a una disminución de temperatura, y el pour point (punto de fluidez) que al disminuirse mucho más la temperatura causa impedimento en el libre vertido del fluido porque los núcleos del cristal se agrandan más. Estos parámetros esenciales en las propiedades de flujo en frío son los que han promovido esfuerzos para superar los inconvenientes que ocurren a bajas temperaturas, en búsqueda de técnicas que bajen el punto de fluidez y el punto de nube [35] [36] [37] [38] [39].



- Propiedades de flujo en frío del biodiesel

Las propiedades de flujo en frío definen el comportamiento como fluido del biodiesel a bajas temperaturas dentro de los sistemas de combustión. Las propiedades estudiadas en combustibles como el diésel y el biodiesel son tres: Punto de nube (Cloud Point, CP), punto de fluidez (Pour Point, PP) y punto de obstrucción de filtro en frío (CFPP). Aunque no tengan un mínimo requerimiento en las normas técnicas internacionales, son de vital importancia para el uso de estos combustibles, en especial en países con estaciones.

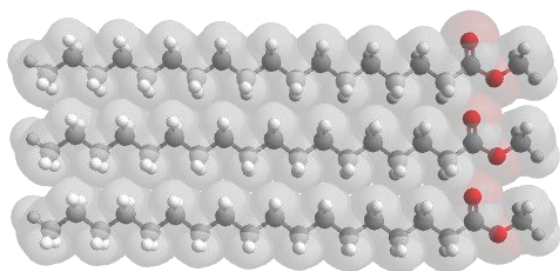
El punto de nube es la temperatura a la cual un aceite o sus derivados presentan el más pequeño cúmulo de cristales observables [40], una apariencia turbia debido exclusivamente a la solidificación de algunos de sus componentes posterior al momento de la cristalización de los ésteres alquílicos de ácidos grasos de mayor punto de fusión [41] [42]. El punto de nube se asocia con la posibilidad de tener obstrucciones en filtros e inyectores cuando se trabaja bajo dicha temperatura, ya que la presencia de sólidos generados por este proceso, o por la presencia de productos de degradación genera depósitos en estas partes [41]. Por otro lado, el punto de fluidez está definido como la mínima temperatura a la cual se observa movimiento en la muestra [43]. Esta es siempre inferior al punto de nube y ocurre cuando los cristales crecen lo suficiente para evitar el movimiento del biodiesel [41]. En estas condiciones, el biodiesel pierde fluidez, se gelifica y pierde sus propiedades como fluido, debido a la solidificación y el aumento de la viscosidad [41]. Finalmente, el punto de obstrucción de filtro en frío (Cold filter plugging point, CFPP) es la menor temperatura a la cual un volumen de combustible diésel pasa a través de un filtro de un tamaño de poro específico (45  $\mu\text{m}$ ) en 60s [44], es decir, determina la temperatura a la cual se van a obstruir ciertas partes del motor [44] [41] [45]. Propiedades como la viscosidad cinemática y la densidad también dependen de la temperatura y afectan de manera significativa el rendimiento del biodiesel como combustible.

El factor dominante que define las propiedades de flujo en frío es el perfil de ácidos grasos de aceite a partir del cual se produce el biodiesel. A mayor contenido de ácidos grasos saturados, mayor son los valores de propiedades de flujo en frío y menor la viscosidad del producto y las mezclas de este con petrodiesel [46]. Por otro lado, a mayor contenido de ácidos grasos insaturados, menor son los valores de propiedades de flujo en frío. El

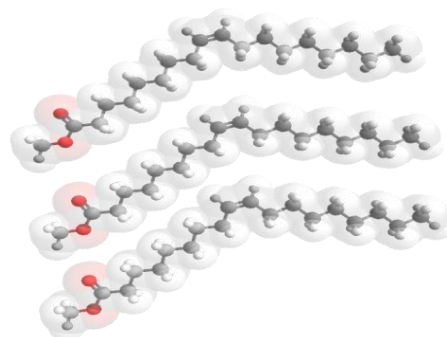
contenido de ácidos grasos saturados tiene un mayor efecto que el contenido de ácidos grasos insaturados, así, la variación del contenido de estos tendrá una mayor incidencia en estas propiedades [47], debido a que los ésteres alquílicos de ácidos grasos saturados presentan una estructura molecular lineal que se pueden organizar en cristales a mayores temperaturas que los esteres alquílicos de ácidos grasos insaturados, los cuales presentan un plegamiento en los dobles enlaces que genera un impedimento estérico en los mismos [48], como se observa en la Figura 1-4.

**Figura 1-3:** Modelo de organización intermolecular de los éteres metílicos de ácidos grasos. a) Ésteres metílicos de ácidos grasos saturados. b) Ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados

a)



b)



En la Tabla 1-4 se puede observar el efecto de la longitud de cadena del ácido graso, del número y de la configuración de dobles enlaces, y del alcohol usado en la transesterificación, en el punto de cristalización de los ésteres que componen el biodiesel

**Tabla 1-4:** Propiedades de algunos ésteres alquílicos de ácidos grasos (Tomado y adaptado de Moser, 2009 [10] y Knothe & Dunn, 2009 [49])

Éster alquílico de ácido graso	P.F. (°C)	$\Delta_c H^\circ$ (MJ/Kg)	$\nu$ (mm <sup>2</sup> /s)	I.S.O. (h)	CN	L (μm)
C16:0 ME	28,5	39,45	4,38	>40	86	3,57
C16:0 EE	23,2	-	4,57	>40	93	-
C16:0 n-PE	20,8	-	-	-	-	-
C16:0 n-BE	16,1	-	-	-	-	-
C16:1 $\Delta 9$ c-ME	-34,1	39,30	3,67	2,1	51	246
C16:1 $\Delta 9$ c-EE	-36,7	-	-	-	-	-
C16:1 $\Delta 9$ c-PE	-	-	-	-	-	-

C16:1 $\Delta 9$ c-BE	-52,6	-	-	-	-	-
C18:0 ME	37,7	40,07	5,85	>40	101	322
C18:0 EE	32,9	-	5,92	>40	97	-
C18:0 n-PE	24,9	-	-	-	-	-
C18:0 n-BE	25,6	-	7,59	-	92	-
C18:1 $\Delta 9$ c-ME	-20,2	40,09	4,51	2,5	59	290
C18:1 $\Delta 9$ c-EE	-20,3	-	4,78	3,5	68	-
C18:1 $\Delta 9$ c-PE	-30,5	-	-	-	-	-
C18:1 $\Delta 9$ c-BE	-34,8	-	5,69	-	62	303
C18:2 $\Delta 9$ c $\Delta 12$ c ME	-43,1	39,70	3,65	1,0	38	236
C18:2 $\Delta 9$ c $\Delta 12$ c EE	-56,7	-	4,25	1,1	40	-
C18:2 $\Delta 9$ c $\Delta 12$ c PE	-	-	-	-	-	-
C18:2 $\Delta 9$ c $\Delta 12$ c $\Delta 15$ c BE	-51,5	-	-	-	-	-
C18:2 $\Delta 9$ c $\Delta 12$ c ME	-52	39,34	3,14	0,2	23	183
C18:2 $\Delta 9$ c $\Delta 12$ c $\Delta 15$ c EE	-61,7	-	3,42	0,2	27	-
C18:2 $\Delta 9$ c $\Delta 12$ c $\Delta 15$ c PE	-57,63	-	-	-	-	-
C18:2 $\Delta 9$ c $\Delta 12$ c $\Delta 15$ c BE	-58,61	-	-	-	-	-

P.F.: Punto de fusión I.S.O.: Índice de estabilidad a la oxidación de aceites v. Viscosidad  $\Delta_c H^\circ$ : Entalpía estándar de combustión C.N.: Número de cetano L: Lubricidad ME: Metil éster EE: Etil éster n-PE: n-propil éster n-BE: n-butil éster

Así, ésteres saturados con número de carbonos impar tienen un punto de cristalización menor que aquellos con número de carbonos pares con un carbón menos [49]. Por otro lado, la presencia de dobles enlaces disminuye drásticamente este valor [50], en especial cuando presentan configuración cis [51]. El efecto de la longitud de cadena en los ésteres insaturados es inverso al presentado en los ésteres saturados, es decir, ésteres saturados con número de carbonos par tienen un punto de cristalización menor que aquellos impares con un carbón menos [49]. También se presenta una mayor viscosidad a mayor longitud de cadena [52]. Otros factores como las ramificaciones [53] y la presencia de grupos polares en la cadena del ácido graso también tiene un efecto significativo sobre estas propiedades [49].

Aunque se puede inferir que con una mayor cantidad de ácidos grasos insaturados mejoran estas propiedades, el aumento en la proporción de estos, es especial de poli-insaturados, tendrá como efecto adverso el aumento de las reacciones de auto-oxidación, disminuyendo la estabilidad del biodiesel [45] [54] [15] [55]. Otro factor que afecta estas propiedades del combustible es el alcohol usado para la transesterificación [55], siendo el más frecuente el metanol, principalmente por su gran disponibilidad y bajo costo, aunque

hay regiones del mundo donde se hace con etanol, el cual le da punto de nube y fluidez ligeramente superiores, sin afectar su viscosidad [10]. El uso de alcoholes de mayor peso molecular (3 a 8 carbonos), ya sean lineales o ramificados, mejoran las propiedades de flujo en frío, aunque afectan otras propiedades como combustible [45] [33].

- Alternativas para el mejoramiento de las propiedades de flujo en frío del biodiesel

Con respecto a las propiedades como combustible del biodiesel, éstas se han intentado mejorar a partir de diferentes métodos, tales como mezclas con petrodiesel, fraccionamiento, transesterificación con alcoholes superiores, mezclas de biodiesel, tratamiento con aditivos y ramificación de cadenas carbonadas. Tanto las mezclas con petrodiesel como el fraccionamiento mejoran las propiedades de flujo en frío al limitar las concentraciones de esteres metílicos de ácidos grasos (FAME) de alto punto de fusión, pero su aplicación se limita, para el primer caso, en campos que requieren combustibles puros de biodiesel (B100), como en el caso de minas subterráneas [56]; y con respecto al fraccionamiento, se obtienen bajos rendimientos del producto líquido, incremento en costos y disminución de la estabilidad oxidativa [57], [58].

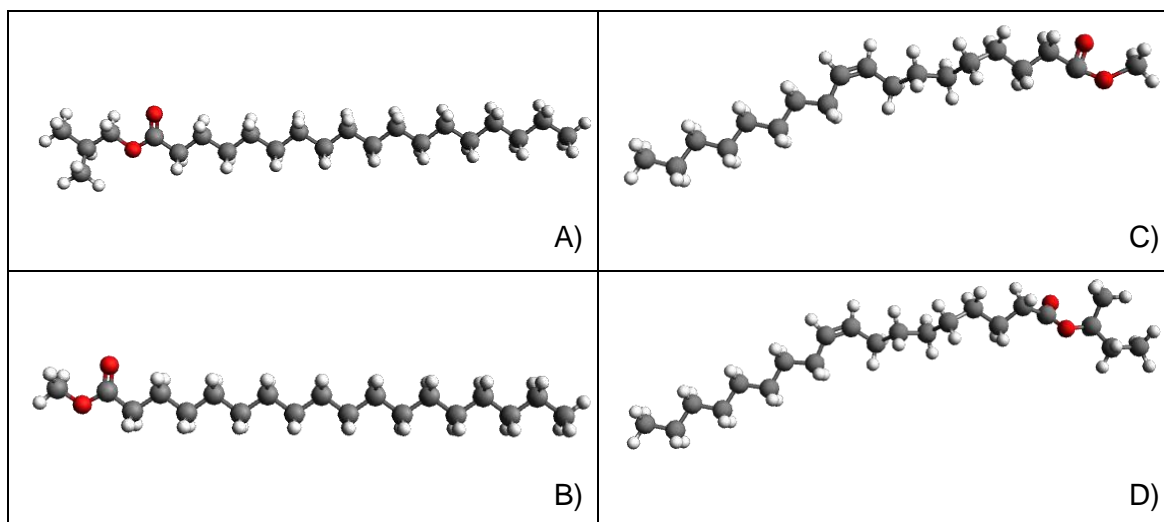
La transesterificación con alcoholes lineales y/o ramificados, aunque es más costosa, se ha demostrado que los monoalquil ésteres puros tienen grupos superiores que afectan el espacio entre las moléculas, causando disminución del punto de fusión al FAME homólogo [59]. En un estudio se reportó que el isobutanol tiene un mayor efecto sobre las propiedades de flujo en frío, disminuyendo en promedio 20°C el punto de fluidez y el punto de nube en los ésteres producidos a partir de ácidos grasos, por lo que un mayor tamaño del alcóxido evita las interacciones tipo fuerzas Van der Waals mediante impedimento estérico, evitando que las moléculas se organicen durante la nucleación y anula la formación de los cristales al impedir el acercamiento intermolecular [60]

**Tabla 1-5:** Propiedades de flujo en frío de los ésteres alquílicos producidos [60]

Éster		Punto de cristalización			Viscosidad cinemática a 40°C	Densidad a 20°C
Carboxilato	Alcohol	Punto de nube (°C)	Punto de fluidez (°C)	DSC (°C)		
	Metilo	36	34	-	6,113	0,8645

Estereato de	Etilo	31	31	-	5,996	0,8540
	Isopropilo	27	25	24,67	6,435	0,8879
	Isobutilo	26	24	23,43	7,342	0,8361
Oleato de	Metilo	-23	-25	-	4,186	0,8721
	Etilo	-26	-29	-	4,771	0,8751
	Isopropilo	-40	-48	-47,21	5,625	0,8844
	Isobutilo	-60	<-60	<-60	5,780	0,8657

**Figura 1-4:** Representación de las moléculas: A) Estereato de metilo. B) Esterato de isobutilo. C) Oleato de metilo. D) Oleato de isobutilo [60]



Otra alternativa es la mezcla de biodiesel de alto y bajo punto de nube, con la que se puede modificar las propiedades de flujo en frío al disminuir el punto de nube (CP) y punto de fluidez (PP), como se ha demostrado al mezclar ésteres metílicos de ácidos grasos del aceite de palma con aceite de *Jatropha* [61], y además se ha logrado reducir el punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) de los ésteres metílicos de ácidos grasos del aceite de palma al mezclarlo con 25% de FAME de aceite de canola, de soja y de semilla de girasol con alto contenido de ácido oleico [62]. De igual manera, se ha hecho uso de aditivos para esta finalidad, pero diversos resultados han indicado que mientras algunos aditivos disminuyen el PP o el CFPP, no causan gran mejora en el CP del biodiesel [63] [64] [65].

Con respecto a la ramificación de cadenas carbonadas como otra alternativa, se ha demostrado que los isómeros de ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena ramificada derivados de ácidos grasos con alto contenido de saturados, han sido sintetizados y comparado sus propiedades de flujo en frío, siendo más favorables que las de sus

correspondientes ésteres metílicos de ácidos grasos lineales [66] [67], así como se ha evidenciado disminuciones significativas en la viscosidad, el CP y PP a partir del aceite de palma y de coco [56].

## 1.2 Zirconia como catalizador

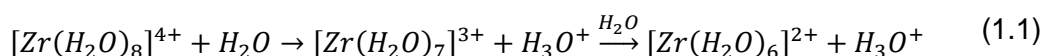
### 1.2.1 Zirconia

La zirconia es una cerámica ampliamente utilizada en muchas aplicaciones tecnológicas. Esto se atribuye a sus propiedades mecánicas y químicas únicas, tales como acidez y basicidad superficial, propiedades de óxido-reducción, porosidad, área superficial, es estable a altas temperaturas, tiene alto punto de fusión, buena resistencia mecánica, baja conductividad térmica y resistencia a la corrosión [2]. Se usa como un catalizador eficaz en muchas reacciones importantes, como la deshidratación, la eliminación, la hidrogenación y las reacciones de oxidación. Además, puede acidificarse para dar un catalizador ácido fuerte que ha mostrado ser eficiente en muchas reacciones, tales como la isomerización de alquenos, el hidrocrackeo y la alquilación [1]. La alta estabilidad térmica y su alta conductividad iónica hacen de la zirconia, un material útil para fines refractarios. En cuanto a su estructura, la zirconia presenta cuatro formas polimórficas i) cúbica, ii) tetragonal, iii) monoclinica y iv) ortorrómbica. Esta última se presenta, a condiciones elevadas de presión. Además, la transformación de fase tetragonal a monoclinica mejora significativamente la resistencia y la tenacidad de la zirconia parcialmente estabilizada [68]. Habitualmente, la zirconia se prepara mediante precipitación básica de hidróxido de zirconio, seguido de calcinación térmica. De manera similar, el método tradicional para la síntesis de zirconia sulfatada implica tratar el hidróxido de zirconio u óxido con una solución acuosa de ácido sulfúrico antes del tratamiento térmico.

### 1.2.2 Estructura del zirconio (IV)

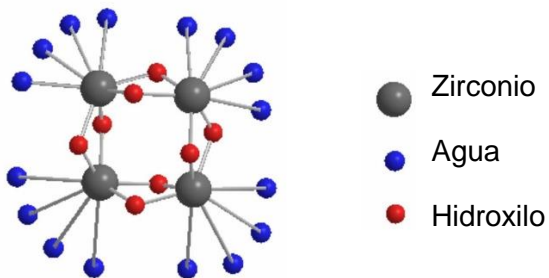
El zirconio (Zr) tiene una energía casi igual en los niveles 4d y 5s, y esto permite que la mayor parte de la química del zirconio involucre a los cuatro electrones en estos dos niveles. El  $Zr^{4+}$  es un ion altamente cargado con un radio relativamente grande (0.86 Å).

Los compuestos de Zr (IV) presentan altos números de coordinación porque el Zr (IV) tiene una configuración electrónica parcialmente llena. Por lo tanto, Zr (IV) no muestra especies estables a valencias inferiores. Las sales de zirconio se disocian en agua a un valor de pH bajo. Los iones  $Zr^{4+}$  se hidratan con la interacción de ocho moléculas de agua para dar lugar a una geometría molecular de antiprisma cuadrado [69]. En solución, estas especies se hidrolizan por transferencia de protones a partir de un enlace de zirconio-agua para liberar iones hidronio como se muestra en la Ecuación (1.1).



La estructura fue determinada por Clearfield y colaboradores [69]. Mediante medidas de difracción de rayos X de la estructura  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  se observó que la especie que da lugar a la formación del hidróxido de zirconio, está formado por unidades tetraméricas de composición  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  con contraiones de cloro para mantener la electroneutralidad. Los cuatro iones  $Zr^{4+}$  forman un cuadrado ligeramente distorsionado y están conectados entre sí con puentes de grupos hidroxilo. Las moléculas de agua neutra están unidas directamente al zirconio para completar una capa de coordinación de 8 a los átomos de zirconio. La Figura 1-6 muestra la estructura del catión tetramero polimérico.

**Figura 1-5:** Estructura del catión complejo  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  formado por un tetramero polimérico [69]

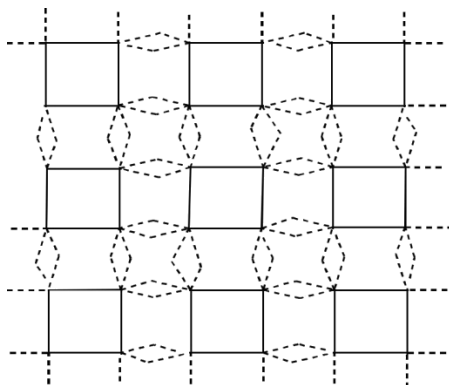


### 1.2.3 Hidróxido de zirconio

La naturaleza química y física de los geles que se forman después de la adición de soluciones básicas de iones hidróxido a soluciones acuosas de sales de zirconio, o por la

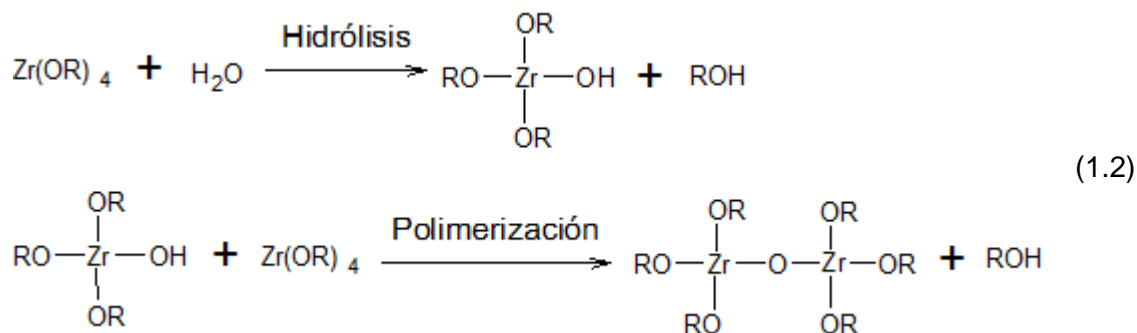
hidrólisis de alcóxidos de zirconio ha sido objeto de un enorme interés de investigación [70]–[74]. El pH, el tiempo de envejecimiento, el agente de precipitación y la sal de zirconio son parámetros importantes que determinan las propiedades características del óxido producido [70] [71]. Varios autores consideran que la estructura de los materiales obtenidos por la precipitación de una sal de zirconio usando base no es completamente un hidróxido de zirconio puro. De hecho, se cree que el producto es un óxido hidratado  $ZrO_x(OH)_y$ . Clearfield [74] sugiere que se forma una especie de zirconio tetramérico polimérico a partir de una solución de Zr (IV) mediante la adición de una base, por el desplazamiento de las moléculas de agua unidas a puente de grupos hidróxilo. Los tetrámeros están unidos entre sí, a través de puentes de grupos hidroxilo, para formar láminas que se unen a través de una condensación de grupos hidroxilo para formar unidades de zirconia tridimensionales y moléculas de agua (Figura 1-7)

**Figura 1-6:** Estructura de la especie polimérica en solución formada por el complejo tetramero de Zr (IV). Las unidades tetraméricas  $Zr_4(OH)_8$  están representadas por las líneas cuadradas sólidas, la línea discontinua representa los grupos hidroxilo, y los puentes de grupos hidroxilo están representados por las líneas discontinuas dobladas [74].



Como se mencionó anteriormente, la zirconia pura ultrafina se puede preparar mediante una policondensación hidrolítica de alcóxidos de zirconio [72] [73]. Este procedimiento proporciona una mejor manera de controlar la hidrólisis. Los grupos orgánicos del alcóxido de zirconio reaccionan con los grupos hidroxilo de las moléculas de agua para formar un alcohol y el hidróxido correspondiente. Según la ecuación Ecuación (1.1), el grado de hidrólisis y polimerización depende de muchos factores tales como la temperatura de reacción, el pH, la naturaleza de los grupos R y la concentración de  $OH^-$ .





### 1.2.4 Química del ion zirconio

El óxido de zirconio (IV), o zirconia, es un óxido extremadamente importante y tiene una gran cantidad de aplicaciones. Se utiliza como electrolito de estado sólido, en cerámica industrial y en el área de catálisis. Además, el punto de fusión extraordinariamente alto y el bajo coeficiente de expansión térmica lo convierten en un componente principal de refractarios. Otra aplicación importante reportada es que la zirconia sometida a calentamiento a altas temperaturas, se puede utilizar como fuente de radiación infrarroja y luz blanca [75]. Además, su alta resistencia eléctrica la convierte en un excelente material para su uso como aislante cerámico [76]. La Tabla 1-6 resume las propiedades físicas del óxido de zirconio (IV).

**Tabla 1-6:** Propiedades físicas del óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>)

Propiedad	Valor
Punto de ebullición	4300 °C
Coeficiente de expansión térmica en -80 °C	8 x 10 <sup>-6</sup> cm/cm/°C
Color	Blanco
Densidad	
Monoclínica	5,68 mg/ml
Tetragonal	6,10 mg/ml
Cúbica	6,27 mg/ml
Entropía de formación a 298 °K	- 46,5 cal
Calor de formación a 298 °K	-261,5 Kg Cal/mol

Calor de fusión	20,8 Kg Cal/mol
Peso molecular	123,22 mg/mol
Punto de fusión	2900 °C
Soluble en	HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Conc., vidrio fundido
Insoluble en	Agua, álcalis, solventes orgánicos
Conductividad térmica a 100 °C	0.004 Cal. s/cm/cm <sup>2</sup> /°C

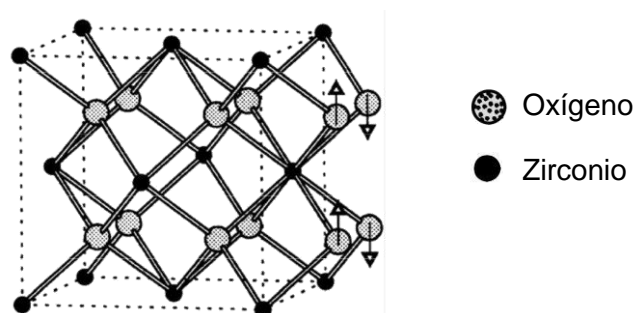
### 1.2.5 Estructura cristalina de la zirconia

La fase cúbica es estable por encima de 2370 °C hasta el punto de fusión. La fase cúbica tiene una estructura de tipo fluorita con una dimensión de celda unitaria de 5,27 Å. Cada ion Zr<sup>4+</sup> se coordina con ocho átomos de oxígeno, mientras que cada átomo de oxígeno está unido a cuatro átomos de zirconio de forma tetraédrica. Las Figuras 1-8 [77] y 1-9 (c) muestran la estructura de zirconia cúbica.

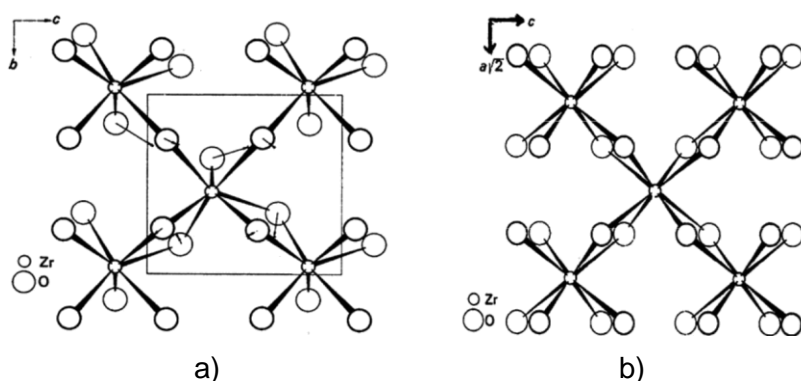
La estructura cristalina de la fase monoclinica presenta los parámetros de la celda unitaria  $a = 5,169 \text{ Å}$ ,  $b = 5,232 \text{ Å}$ , y  $c = 5,341 \text{ Å}$  con  $\beta = 99^\circ$ . La estructura cristalina de esta fase demuestra que los cationes de zirconio se coordinan siete veces con oxígeno. El oxígeno coordina cationes casi tetraédricos a zirconio con un ángulo ligeramente mayor que el ángulo tetraédrico ( $109,5^\circ$ ). Otra propiedad de esta estructura es la existencia de dos capas alternativas que forman la coordinación siete. Este tipo de coordinación surge del hecho de que hay dos capas de oxígeno paralelas presentes en la estructura del óxido de zirconio monoclinico en el que la capa de átomos de zirconio se encuentra entre estas capas de oxígeno paralelas a los 100 planos. La primera capa es el Zr<sup>4+</sup> coordinado a cuatro átomos de oxígeno que forman un plano cuadrado similar a la mitad de una estructura cúbica de ocho. En la segunda capa, el ion Zr<sup>4+</sup> se coordina con los otros tres átomos de oxígeno que forman una forma trigonal con el plano paralelo a la fase de la primera capa, como se muestra en la figura 1-9 (a y d). La fase monoclinica es estable a temperatura ambiente hasta aproximadamente 1170 °C [78].

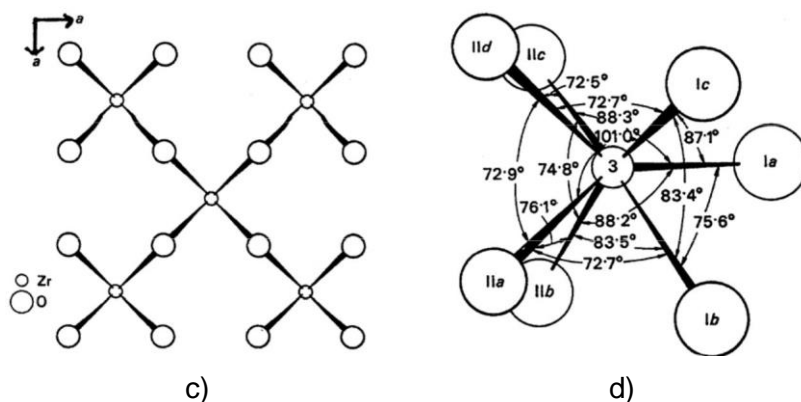
La fase tetragonal es estable por encima de 1170 °C y por debajo de la temperatura del rango cúbico de aproximadamente 2370 °C. La estructura de zirconia tetragonal es muy similar a la estructura cúbica con una ligera diferencia. El primero todavía mantiene la coordinación de ocho veces del catión zirconio. Sin embargo, las distancias de enlace entre los iones de zirconio y los cuatro oxígenos es de 2,45 Å, mientras que las distancias a los otros cuatro átomos de oxígeno son ligeramente más cortas, 2,065 Å (Figura 1-9 (b)) [79] [80].

**Figura 1-7:** Las posiciones atómicas de los átomos de circonio y oxígeno en la estructura cúbica del cristal de zirconia [78]



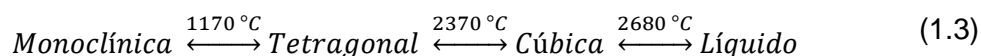
**Figura 1-8:** Estructura cristalina de la zirconia: (a) proyección para la capa  $\text{ZrO}_7$  de fase monoclinica, (b) proyección para la capa de  $\text{ZrO}_8$  de la fase tetragonal, (c) proyección de la capa  $\text{ZrO}_8$  de fase cúbica, y (d) distancias angulares e interatómicas en la capa de  $\text{ZrO}_7$  monoclinica [79].





## 1.2.6 Transformación de fase

La zirconia puede mostrar la transformación de fase de una estructura a otra en función de la temperatura y la presión de la siguiente manera [2]:



La transformación de fase monoclinica-tetragonal ha sido ampliamente estudiada debido a su importancia teórica y práctica [81]–[86]. Tras la transformación de fase, los parámetros reticulares cambian, y la zirconia sufre una contracción por calentamiento y expansión al enfriarse a través de la transformación. El análisis de difracción de rayos X [86] mostró que la transformación no ocurre a una temperatura fija, sino que el grado de transformación cambia con el cambio de temperatura. Wolten [81] mostró que la transición monoclinico-tetragonal era termodinámicamente reversible y exhibía una gran histéresis térmica entre los ciclos de enfriamiento y calentamiento. Además que, la velocidad de transformación dependía del tamaño de partícula del polvo de la zirconia. Cuanto mayor es el tamaño de partícula de la zirconia preparada, más rápida es la transformación de fase.

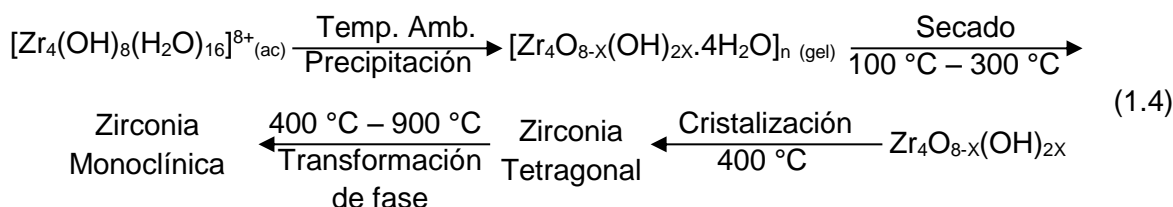
Una de las principales ventajas de la transformación monoclinica a tetragonal es la contracción del volumen que puede mejorar drásticamente la resistencia a la fractura y la resistencia de las cerámicas de zirconia [68]. Sin embargo, la expansión de volumen de la

transformación de fase tetragonal a monoclinica, que se produce tras el enfriamiento a través de la temperatura de transformación, puede inducir el agrietamiento de los materiales. Por lo tanto, se requiere la estabilización de la cerámica de zirconia con otros materiales, tales como itria y magnesia, para mejorar las propiedades mecánicas de la zirconia [82].

Se puede lograr una fase tetragonal metaestable a bajas temperaturas usando diferentes rutas sintéticas. Garvie y col. [83] [84] afirmaron que el tamaño crítico para la estabilización de la fase tetragonal era de 30 nm. Cuando el tamaño de partícula excede los 30 nm, el material exhibió una transformación de fase tetragonal a fase monoclinica más estable. Además, se encontró que la presencia de agua, después de la calcinación, aumenta la velocidad de agregación para formar partículas grandes y mejorar la transformación de fase [85]. Esto también se atribuye probablemente a la disminución de la energía superficial de la fase monoclinica como resultado de la adsorción de agua. Morgan [87], sin embargo, preparó una zirconia monoclinica con un tamaño de partícula menor de 30 nm. Esta contradicción plantea una pregunta sobre si la fase tetragonal es la fase más estable o si es una fase metaestable. La adición de aniones sulfato también puede jugar un papel importante en la transformación de fase. Los iones sulfato forman puentes que estabilizan la estructura de la zirconia, ya que pueden retardar la formación de enlaces oxo entre los átomos de zirconio y los átomos de oxígeno. Esto evita la sinterización a alta temperatura y, por lo tanto, evita una rápida transformación de fase, estabilizando el área superficial [88] [89]. Además, se cree que los puentes de grupos sulfato contribuyen a la estabilización térmica al aumentar la distancia de enlace Zr-O-Zr de 3,4 Å a aproximadamente 4,3 Å [88] [89] [90]. De hecho, hay otros factores que también influyen en la transformación de fase, como el precursor, el pH y el tiempo de envejecimiento [91] [92]. Un estudio muestra que la precipitación de zirconia a diferentes valores de pH, dentro del rango 3-13 y calcinadas a 500°C durante diferentes períodos de tiempo da como resultado que la muestra precipitada a pH bajo exhibe una transición de fase rápida de tetragonal a monoclinica. Además, la transformación de fase se produce más rápidamente en un entorno de oxígeno que en una atmósfera de gas inerte [91].

Varios autores han estudiado extensamente el comportamiento térmico del hidróxido de zirconio precipitado utilizando análisis termogravimétrico y el análisis térmico diferencial [92] [93] [94]. En Todos los casos los autores observaron resultados similares, lo que indica

que la transformación de la fase amorfa en fase tetragonal, que se denomina cristalización luminiscente, se produjo a aproximadamente 400 °C. Se ha sugerido el siguiente diagrama que describe las transformaciones de fase de la zirconia, preparada por el tratamiento térmico del hidróxido de zirconio [95] (Ecuación 1-4).



Para concluir, el fenómeno de transformación de fase de zirconia amorfa está influenciado por el tiempo de cristalización, la temperatura de calcinación, el entorno en el que se calcina la muestra, el precursor y el proceso de precipitación. En la mayoría de las condiciones, la zirconia inicial formada se encuentra en fase tetragonal al calcinarse a 400 °C. Después de un calentamiento adicional, se produce la transformación de la fase tetragonal a fase monoclínica y la velocidad de transformación depende de los factores mencionados. En el marco de esta tesis, estos parámetros han sido objeto de estudio y hace parte de los resultados presentados.

### 1.3 Zirconia sulfatada

La utilización de catalizadores ácidos líquidos es muy importante en aplicaciones comerciales e industriales. Sin embargo, los usos de estos catalizadores líquidos tienen algunos inconvenientes tales como toxicidad, corrosividad, nocivos para el medio ambiente, separación de productos y problemas asociados con el almacenamiento, la eliminación, el transporte y la manipulación. Por lo tanto, el reemplazo de este tipo de ácidos por ácidos sólidos más respetuosos con el medio ambiente es extremadamente favorable. Entre estos ácidos fuertes, la zirconia sulfatada ha atraído mucha atención ya que exhibió una actividad catalítica prometedora en muchas reacciones tales como isomerización, hidrocrackeo, alquilaciones, condensaciones y oligomerizaciones [96]. Arata y col. [97] fue el primero en reportar que la zirconia sulfatada es activa para la

isomerización del n-butano a temperaturas moderadas. Un ácido como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100%, que se encuentra en el umbral de la súper acidez, según la definición de Cillespic [98], no fue capaz de catalizar la isomerización esquelética de n-butano. Eso indicaba que el mecanismo de reacción implicaba la formación de iones de carbenio, a través de la protonación del alcano, lo cual demostraba la superacidez de la zirconia sulfatada. Sin embargo, la fuerza acida no es el único factor que afecta la actividad catalítica de la zircona sulfatada. Factores relacionados con la naturaleza de los sitios ácidos (sitios ácidos de Brønsted y Lewis) juega un papel importante en la determinación de las propiedades catalíticas.

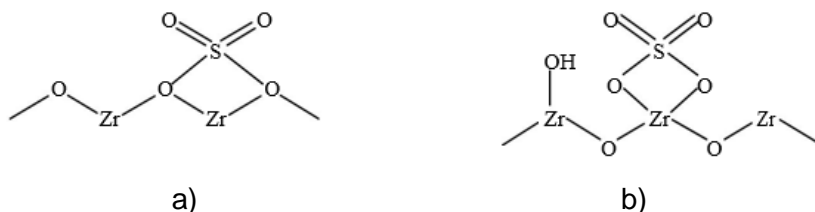
En este sentido, tales propiedades están fuertemente influenciadas por el método de preparación, naturaleza de los materiales de partida, tipo de agente de sulfonación y tratamiento térmico [99]. La zirconia sulfatada convencional generalmente se sintetiza por métodos de dos pasos [100] [101]. En el primer paso, el hidróxido de zirconio se prepara por hidrólisis de una solución acuosa de una sal de zirconio. El segundo paso implica el tratamiento del hidróxido de zirconio con un agente de sulfatación adecuado para formar zirconia sulfatada, tras la pirólisis. También se ha desarrollado un procedimiento alternativo de preparación en un paso para la síntesis de zirconia sulfatada. En el método de un solo paso, el gel se forma mezclando el alcóxido de zirconio, generalmente propóxido de zirconio, en alcohol, con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico. El alcohol se seca para formar un aerogel que a su vez forma zirconia sulfatada cuando se calcina a alta temperatura [102]. Estos métodos se ven afectados por el tipo de agentes hidrolizantes y de precipitación, el pH de la solución, el tipo de precursor de zirconio, los agentes sulfonantes, y finalmente el procedimiento de secado y calcinación. Los agentes de sulfatación típicos informados en la literatura son  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  y  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , y los precursores típicos de zirconio son el cloruro de zirconio, el nitrato de zirconio, el isopropóxido de zirconio y el oxiclورو de zirconio [101].

- Naturaleza de los sitios activos en la zirconia sulfatada

Se han realizado varios estudios para comprender la naturaleza y la estructura de los sitios activos de la zirconia sulfatada. Norman y col [88] [89] reportaron que la transformación de hidróxido de zirconio en óxido se produce por la pérdida de moléculas de agua débilmente unidas durante la descomposición térmica, para formar puentes de hidroxilo

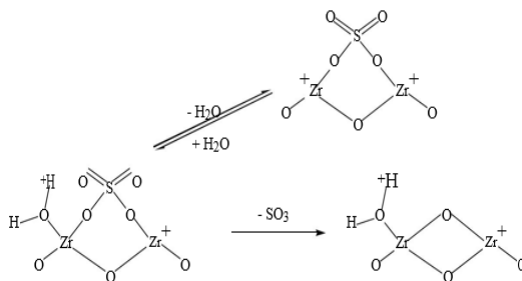
como un paso preliminar para formar el óxido. Tras la sulfatación, sugirieron que los grupos sulfato forman una estructura puente que mejora la estabilidad térmica. Además, los iones sulfato retrasan la formación de enlaces oxo que pueden facilitar la cristalización rápida y la transformación de fase. Esto eventualmente retardará la sinterización y estabilizará el área superficial y conducirá a finas partículas de óxido [103] [104]. La primera estructura de zirconia sulfatada fue propuesta por Yamaguchi y col. [105] (Figura 1-10a). Afirmaron que solo existían sitios de Lewis en la superficie. Ward y col. [102] propusieron una estructura modificada que resalta la presencia de sitios ácido tipo Brønsted (Figura 1-10b).

**Figura 1-9:** Modelo propuesto de zirconia sulfatada; a): modelo propuesto por Yamaguchi [105], b): modelo propuesto por Ward [102].



Morterra y col. [106] sugirieron que los sulfatos superficiales son altamente covalentes y tienen una gran capacidad de aceptar electrones de las moléculas básicas entrantes. La presencia de las moléculas de agua adsorbidas, que actúan como bases de Lewis, tiende a reducir la covalencia de los sulfatos superficiales, dando como resultado la formación de una forma iónica de especies de sulfato y, por lo tanto, reduce el carácter ácido de Lewis. Davies y col. [90] propusieron un esquema que describe el mecanismo de pérdida de una especie de azufre de la superficie de los materiales en forma de  $\text{SO}_3$  a alta temperatura (Figura 1-11).

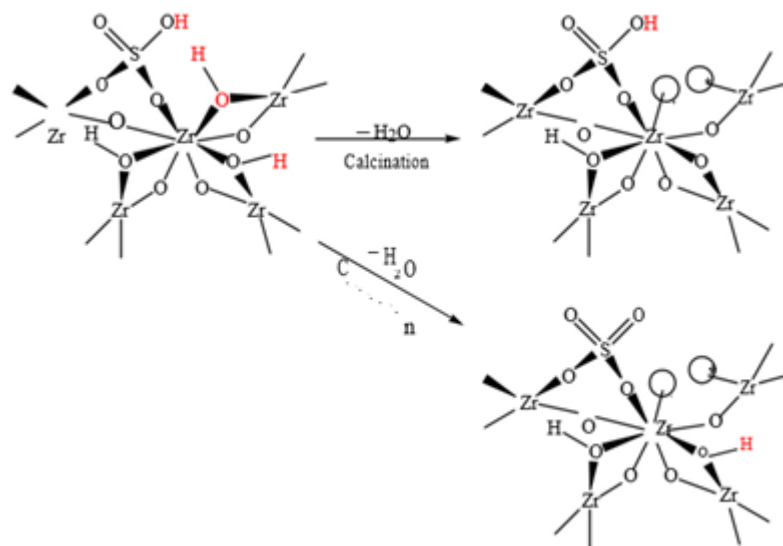
**Figura 1-10:** Modelo de zirconia sulfatada propuesta por Davis [90]





Clearfield y col. [107] propusieron un mecanismo para la formación de sitios ácidos tanto de Lewis como de Brønsted tras el tratamiento térmico del hidróxido de zirconio sulfonado. Su suposición se basó en el desplazamiento de los grupos hidroxilo del puente de zirconia hidratada por la quimisorción de iones bisulfato. Los sitios ácidos de Lewis se forman como resultado de la reacción de los iones bisulfato con un grupo hidroxilo adyacente. Los sitios ácidos de Brønsted se forman como resultado de la reacción de dos grupos hidroxilos adyacentes. Esto da como resultado la formación de sitios ácido de Lewis así como grupos de bisulfato que actúan como fuertes sitios ácido de Brønsted. La fuerte acidez de los sitios Brønsted se atribuye a los sitios Lewis adyacentes que tienden a retirar los electrones del bisulfato. Como resultado, el enlace oxígeno-hidrógeno en el bisulfato se debilita (Figura 1-12). La presencia de ambos sitios ácidos se confirmó por adsorción de piridina mediante el uso de análisis de espectroscopía IR [108]. Los aniones de bisulfato son probablemente responsables de la alta actividad de Lewis de zirconia sulfatada. Esto se debe al efecto inductivo de estos grupos de bisulfato que retiran la densidad de electrones del catión de zirconio de tres coordenadas a través del oxígeno de puente.

**Figura 1-11:** Modelo de zirconia sulfatada propuesta por Clearfield [107].

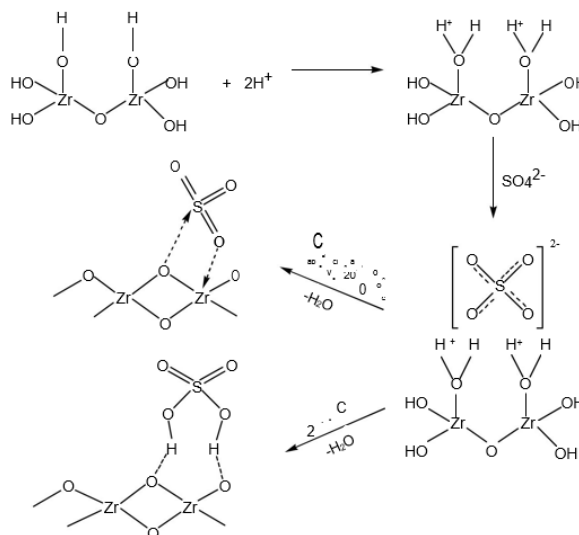


Una evaluación ligeramente diferente fue propuesta por Babou y col. [109]. Ellos sugirieron que los protones del ácido sulfúrico quedan atrapados en la superficie del hidróxido de zirconio para formar una superficie iónica. Los iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) se adsorben en las superficies con carga positiva. El secado a temperaturas inferiores a 200 °C provoca la pérdida de la primera molécula de agua. El calentamiento adicional por encima de 200 °C

conduce a la eliminación de la segunda molécula de agua con la formación de un grupo  $\text{SO}_3$  quimisorbido (Figura 1-13).

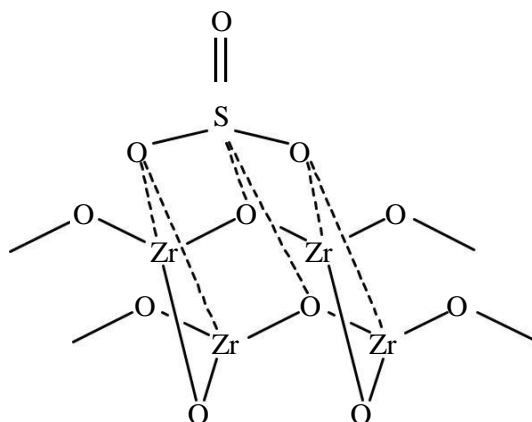


**Figura 1-12:** Modelo de zirconia sulfatada propuesta por Babou [109].



Una estructura diferente de zirconia sulfatada con átomos de superficie con número de coordinación 5, fue propuesta por White y col. [110]. Cada átomo de azufre en esta estructura está rodeado por cinco átomos de oxígeno. (Figura 1-14).

**Figura 1-13:** Modelo de zirconia sulfatada propuesta por White [110].



---

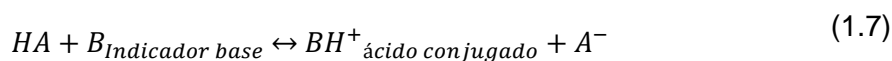
- Propiedades ácidas de la zirconia sulfatada

La acidez es una de las propiedades más importantes de la zirconia sulfatada. Una ligera variación del procedimiento de síntesis puede influir fuertemente en las propiedades ácidas superficiales del óxido resultante [111]. En la bibliografía se presentan diferentes metodologías encaminadas a la determinación de la acidez y para proporcionar una aproximación del número de sitios ácidos en la superficie. Ejemplos de estos métodos son la titulación con moléculas de base que usan bases con diversos valores de pKa [112], y el estudio de la adsorción de moléculas de base adecuadas tales como amoníaco, n-butilamina, quinolina y piridina usando técnicas de desorción infrarroja y desorción a temperatura programada (TPD) [113]. Sin embargo, a pesar de todos los estudios y mediciones de acidez, la superacidez de la zirconia sulfatada sigue siendo un tema de discusión. Kustiv y col. estudiaron la fuerza de los sitios ácido de Brønsted utilizando benceno como una sonda de tipo base débil, con este método seguían, mediante medidas de infrarrojo, el desplazamiento de la banda de los grupos hidroxilo, después de la adsorción de benceno [114]. Llegaron a la conclusión que la fuerza de los sitios ácidos de la zirconia sulfatada es más fuerte que la del gel óxido de silicio, pero más débil que las zeolitas, las cuales no muestran una acidez excesiva. Por lo tanto, clasifican a la zirconia sulfatada como un ácido fuerte en lugar de superácido. La piridina y el amoníaco, por otro lado, son pruebas únicas, ya que pueden utilizarse para medir los sitios ácido de Brønsted y Lewis en la superficie del catalizador mediante espectroscopia infrarroja [115]. La piridina y el amoníaco pueden distinguir entre los sitios ácidos de Brønsted y de Lewis, basándose en el hecho de que los sitios donantes de protones y los sitios aceptores del par de electrones pueden interactuar con el par de electrones en el átomo de nitrógeno. Por lo tanto, existen bandas IR específicas características asociadas con la adsorción de amoníaco y piridina sobre los sitios de Lewis, mientras que diferentes picos característicos asignados para la adsorción de iones de amonio y piridinio sobre los sitios de ácido de Brønsted [115], [116]. Sin embargo, se ha reportado para las aminas análogas, como la n-butilamina, que el amoníaco y otras aminas primarias y secundarias se consideran sondas engañosas para las mediciones de acidez superficial de los ácidos sólidos, ya que estas aminas pueden disociarse para producir aniones de amonio tipo  $\text{NR}_x\text{H}_y^-$  y cationes  $\text{H}^+$ . Estos aniones y cationes pueden adsorberse en los sitios ácido y base, respectivamente, dependiendo del tipo de sólido y las condiciones de adsorción, Ecuación (1.1) [117].



La espectroscopía infrarroja también se utiliza para estimar la acidez de Lewis y Brønsted usando varias bases como piridina, amoníaco y benceno al monitorear el desplazamiento químico del estiramiento asimétrico de los enlaces S=O, que se observan en el rango de 1370-1410 cm<sup>-1</sup> y grupos OH alrededor de 3600 cm<sup>-1</sup> [118]. Este tipo de pruebas son capaces de identificar y medir cuantitativamente los sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis en la superficie. Este enfoque puede proporcionar información valiosa sobre la estructura de la zirconia sulfatada. Además, los estudios de IR que utilizan sondas de tipo piridina muestran que hay varias formas de sulfato presentes en la superficie [119].

La fuerza del ácido se define como la capacidad de la superficie sólida para convertir una base neutra en su ácido conjugado. Uno de los métodos analíticos más importantes utilizados para la evaluación de la fuerza del ácido de la zircona sulfatada son los indicadores de Hammett, que dependen de un cambio de color. Estas técnicas se utilizan a menudo para la caracterización de ácidos líquidos. La función de acidez de Hammett, conocida como valor H<sub>0</sub>, proporciona un indicativo sobre la fuerza acida, ya que cuanto más ácida es la superficie, más bajos son los valores de H<sub>0</sub> y pK<sub>a</sub>, y viceversa. Si el color formado es el de la forma ácida del indicador, la implicación es que el protón se transfiere de la superficie al adsorbato, lo que indica que el valor de H<sub>0</sub> es igual o menor que el pK<sub>a</sub> del ácido conjugado del indicador de acuerdo con la siguiente ecuación (Ecuación (1.1)) [115], [120]



Por lo tanto, la fuerza del ácido expresada por H<sub>0</sub> como se muestra en Ecuación (1.1):

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (1.8)$$

Donde K<sub>a</sub> es la constante de equilibrio de la disociación del ácido, [B] y [BH<sup>+</sup>] son las concentraciones de la base neutra y los ácidos conjugados, respectivamente. Por ejemplo, un sólido da un color amarillo con chalcona (pK<sub>a</sub> = -5,6) mientras que es incoloro con antraquinona (pK<sub>a</sub> = -8,2). Por lo tanto, se puede concluir que la concentración de ácido

( $H_0$ ) del sólido está entre -5,6 y -8,2. Se ha aceptado ampliamente que, el sólido que produce un cambio de color con p-nitrotolueno ( $pK_a = -11,4$ ) se considera más ácido que el ácido sulfúrico al 100% y, por lo tanto, es un superácido [121].

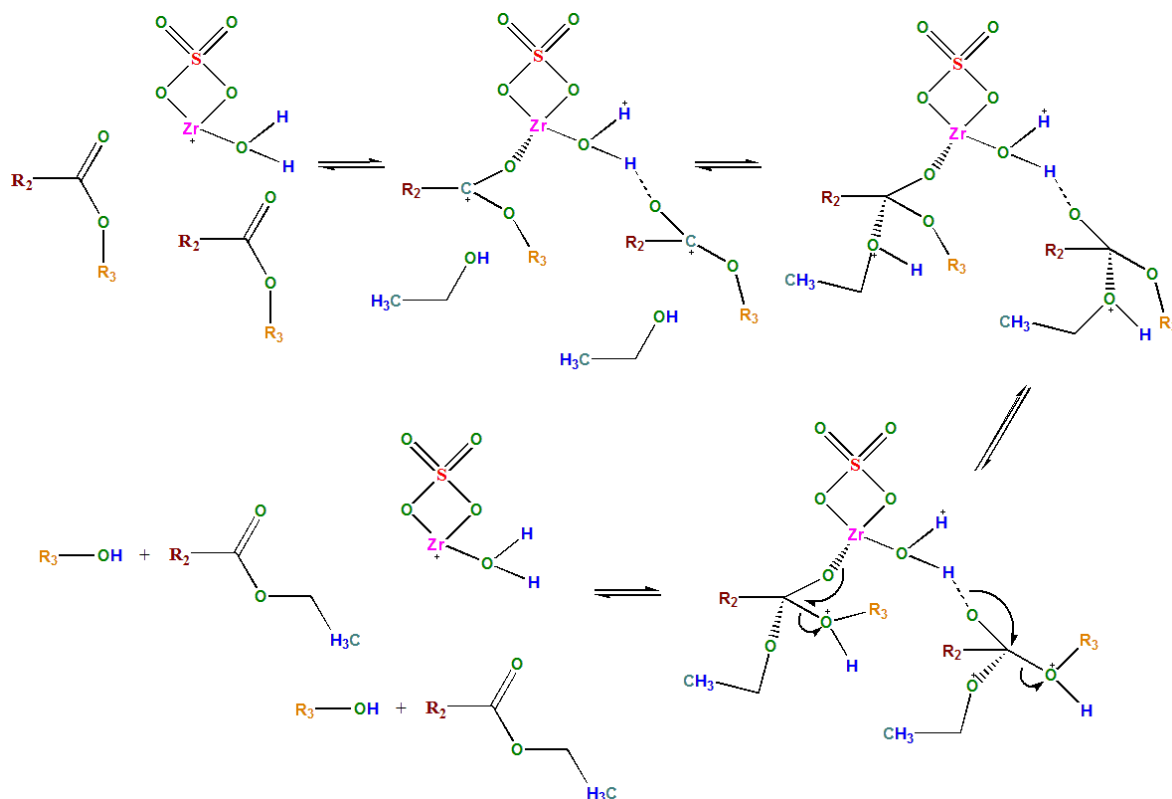
Hino y col. [121] informaron que el valor de  $H_0$  para la zirconia sulfatada es aproximadamente -16, que es mucho mayor que el del  $H_2SO_4$  100% ( $H_0 = -11$ )s. Sin embargo, existen muchas limitaciones para este método, especialmente cuando se aplica a ácidos sólidos, dificultades tales como: formación del ácido conjugado  $BH^+$  [122]; presencia de distribución heterogénea del indicador sobre la superficie sólida anisotrópica [123]; interacción fuerte entre el solvente y la superficie del catalizador; alta sensibilidad hacia la humedad; fuerte unión química del indicador (B) con los sitios de ácido protónico en la superficie; y finalmente dificultad para observar el cambio de color en algunos casos [121], [124]. Además, se necesitan varias suposiciones para obtener mediciones confiables de acidez usando el método del indicador de Hammett. Por ejemplo, se supone que se mantiene el equilibrio entre el indicador adsorbido en los sitios ácidos de la superficie y la superficie ácida homogénea y uniformemente distribuida. Por otra parte, los métodos teóricos también se utilizaron para evaluar la acidez de la zirconia sulfatada mediante métodos *ab initio* junto con la utilización de agua y monóxido de carbono como sondas apropiadas [125], [126]. Se ha confirmado que la zirconia sulfatada tiene una acidez similar a la del ácido sulfúrico puro y, sin embargo, no se considera un superácido. Eso también fue confirmado por Adeva y col. utilizando métodos térmicos y espectroscópicos UV [122], reportaron que la acidez de la zirconia sulfatada es similar a la de las zeolitas y llegaron a la conclusión de que su actividad catalítica para iniciar la isomerización de alcanos no solo está mediada por la acidez de la superficie, sino que también puede catalizar dicha reacción, mientras que las zeolitas no pueden hacerlo. Además, la zirconia en sí, sin la incorporación de iones sulfato, es un óxido débilmente ácido.

A pesar de todo el debate en la literatura sobre el estado de superacidez y la fuerza del ácido de la zirconia sulfatada, hay muchos investigadores que han reportado y confirmaron que la zirconia sulfatada es indudablemente un superácido. Sus conclusiones se basaron en mediciones de acidez utilizando indicadores de Hammett [121], [127] y utilizando sondas de adsorción como amoníaco, piridina y benceno [1], [118].

### 1.3.1 Usos de la zirconia sulfatada (SZ) para producción de biodiesel

El desempeño catalítico de la zirconia sulfatada durante la esterificación de ácido oleico indica que ciertos factores favorecen el rendimiento para esta reacción, como son la carga de iones sulfato sobre la superficie porque hay un incremento en los sitios ácidos activos, relación molar de ácido oleico/metanol por la adsorción competitiva de los reactantes sobre el catalizador, tiempo de reacción debido a que los sitios activos pueden ser obstruidos por los productos, temperatura de reacción porque se podría favorecer reacciones secundarias que reducen el rendimiento hacia el producto deseado y cantidad de catalizador para evitar que se bloqueen los sitios activos por su exceso [128].

**Figura 1-14:** Mecanismo de reacción de transesterificación de un monoglicérido con zirconia sulfatada. Adaptado de [129]



El mecanismo de reacción para la transesterificación indica que los sitios ácidos Lewis y Brönsted actúan para promover el ataque nucleofílico del grupo hidroxilo del etanol sobre el átomo de oxígeno del carbonilo presente en el ácido graso. Para los ácidos Lewis los

átomos de oxígeno del carbonilo del ácido graso son adsorbidos en el sitio ácido y forma un complejo reactivo, mientras que para los sitios ácidos Brönsted, se da la protonación del átomo de oxígeno del carbonilo, dando como resultado un éster y otro alcohol [130]–[132].

Su aplicación en reacciones de transesterificación ha arrojado resultados favorables para la producción de biodiesel a partir de aceite de soya (100%) [133], (96%) [134], (98,6%) [135], aceite de palma (95,5%) [136], (90%) [137], (95%) [138], (82,8%) [139], aceite de mango marino (94,1%) [139], aceite de cocina usado (82%) [128], aceite de *Jatropha* (80%) [128], teniendo en cuenta factores influyentes, como temperatura de reacción, cantidad de catalizador, tipo de alcohol y tiempo de reacción [135]. Se ha evidenciado mejor actividad catalítica al utilizar metanol (84% de conversión) que etanol (45%) y butanol (37%) en condiciones de reacción a 120°C, 6,8atm por 2h [140], así como también ocurre con 5% de catalizador a 120°C por 1h con metanol (98,6%) y etanol (92%) [141]. De igual manera, un exceso en el contenido de iones sulfato puede disminuir los rendimientos en la producción de FAME's [137], [138], por la aglomeración de la fase activa  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo cual ocasiona baja área superficial de los componentes activos y por consiguiente, baja actividad catalítica [142].

Además, se ha determinado que los rendimientos de conversión son altos (90,5%) en tan sólo 10min de reacción bajo condiciones supercríticas con metanol, antes de que se lleve a cabo la descomposición térmica, haciendo que éste disminuya [137], mientras que si no se utiliza catalizador, la reacción demora hasta 90 min [143].

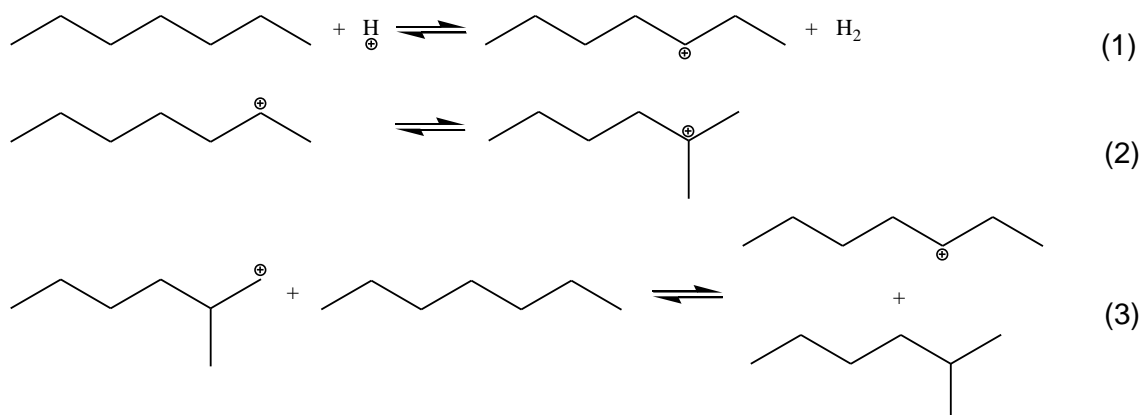
Su desempeño en reacciones simultáneas de esterificación y transesterificación, ha indicado que al tener mayor acidez, presenta mejor rendimiento de conversión de etil ésteres [129]. Durante la transesterificación del aceite palma se evidenció que al aumentar la relación molar de aceite:etanol (1:5 a 1:15), aumenta el rendimiento de etilésteres (74,3% a 86%) en la reacción a 100 °C al utilizar 3% de SZ calcinada a 600 °C, pero disminuye al utilizar 1:20 aceite:etanol (49,2%); comportamiento similar al utilizar 3% de SZ calcinada a 400°C en la reacción a 100 °C con la misma relación molar de aceite:etanol (50,2% a 95,5%). Lo anterior se debe a que al aumentar la cantidad de alcohol, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia los productos, y además, aumenta la cantidad de aceite disuelto, favoreciendo la velocidad de reacción [136], y en el caso de la disminución se

debe al bloqueo de los sitios activos del catalizador por parte del etanol, impidiendo que se lleve a cabo la reacción [144], [145]. Por otro lado, al aumentar la temperatura de reacción (de 60 °C a 120 °C) también hay un incremento en el rendimiento de etilésteres con las condiciones 3% de SZ calcinada a 600 °C y relación molar aceite:etanol 1:15 (17,9% a 87,7%) y 3% de SZ calcinada a 400 °C y relación molar aceite:etanol 1:20 (3,6% a 96,5%), así como también se evidencia incremento de conversión al aumentar la cantidad de catalizador durante la reacción [136], pero disminuye al utilizar exceso de catalizador, debido a que éste se aglomera y, por consiguiente, restringe el número de sitios activos y, entonces, su reactividad [137], [146].

### **1.3.2 Usos de la zirconia sulfatada para ramificación de cadenas carbonadas**

La zirconia sulfatada se ha seleccionado como una alternativa benigna para remplazar los ácidos líquidos agresivos, como el HF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [147], y debido a su carácter ácido fuerte, que algunas veces lo clasifican como un sólido superácido [148], ésta ha llamado mucho la atención debido a su alta actividad a bajas temperaturas y alta selectividad a isómeros [111], durante la cual su desempeño catalítico depende tanto de la alta área superficial, cristalinidad, estructura de los sulfatos superficiales y técnica de preparación [107], [119], [125], [149], [150]. Se estima que la actividad de la SZ durante la isomerización se debe a su acidez, mientras que su selectividad se debe al tipo y fuerza de los sitios activos (Brönsted o Lewis) [151].



**Figura 1-15:** Reacción de isomerización de alcanos [152]

Durante la isomerización de alcanos por catalizadores ácidos, se forma carbocationes por la reacción de protones con el alcano (1); estos carbocationes formados sufren un rearrreglo del esqueleto (2), y el nuevo carbocatión formado regresa al alcano isomerizado por una reacción de transferencia de hidrógeno (3). Las reacciones en cadena (2) y (3) llevan a cabo la isomerización catalítica [152].

La SZ es un material catalítico más, que se ha utilizado para las reacciones de isomerización de diferentes cadenas alifáticas, presentando rendimientos de selectividad, de: Butano a iso-butano (44%) [153], buteno a iso-buteno (90,6%) [154], (76,28%) [155], (28%) [156], (75%) [157], n-pentano (95%) [158].

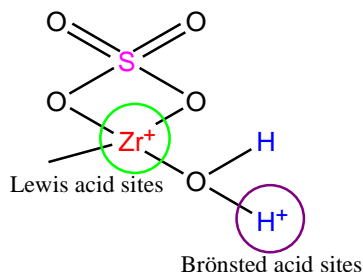
Una de las principales ventajas de la SZ es su actividad catalítica durante la ramificación de cadenas a bajas temperaturas [121], [159], [160], ya que al bajar la temperatura, desde el punto de vista termodinámico, la constante de equilibrio se desplaza hacia la formación de iso-butano [153]. En un estudio se comparó el comportamiento al someter la reacción a 150 °C, 100 °C y 75 °C, y transcurridos 75 min se obtuvo rendimientos de conversión de 35%, 46% y 1%, respectivamente, debido posiblemente al cambio en la interacción entre los procesos de adsorción y desorción, ya que a bajas temperaturas se dificulta la desorción de las moléculas adsorbidas [153]. En otro reporte, la isomerización de n-butano se comparó a 70 °C, 80 °C, 90 °C y 100 °C, obteniendo conversión de 2%, 4%, 5% y 18%, respectivamente tras 30 minutos de reacción, y 3%, 22%, 62% y 75%, respectivamente, tras 90 minutos de reacción [157].

De igual manera, se ha determinado que tanto la acidez como la fase tetragonal y contenido de azufre afectan en gran parte la actividad catalítica de SZ [154], así como la presencia simultánea de los sitios ácidos Lewis y Brönsted [107], [161], [162].

### 1.3.3 Influencia del método de sulfonación

El tipo de agente de sulfonación tiene una fuerte influencia en las propiedades físicas y texturales del material, ya que su efecto es inhibir la sinterización y modificar su área superficial específica [163]. En una investigación se presentan mejores resultados al sulfatar con ácido clorosulfónico (84,33%) que con ácido sulfúrico (22,49%) bajo las mismas condiciones de reacción para la esterificación de ácido oleico [164], así como también se ha indicado que sulfatar con ácido sulfúrico, se obtiene un material con concentraciones de sulfato y área superficial más altas, que con sulfato de amonio [140]. Los iones sulfato impregnados en la superficie de la zirconia influyen en la modificación de su estructura, favoreciendo su acidez [128], aunque también se ha demostrado que exceder en el contenido del agente sulfonante, causa un retraso en la formación de la fase cristalina de la zirconia sulfatada [133], [137], [164]. Una gran cantidad de la fase tetragonal de la SZ, según varios autores, conduce a un aumento de la acidez, y por consiguiente, una mayor actividad catalítica durante las reacciones de transesterificación [118], [137], [141], porque en ésta fase los grupos OH se encuentran unidos a dos átomos de Zr, los cuales adsorben menos CO<sub>2</sub>, que aquellos que se encuentran en la fase monoclinica porque están unidos a tres átomos de Zr [165]. Después de la cristalización y la formación de la fase tetragonal los sulfatos se desplazan hacia la estructura superficial creando dos enlaces S=O, los cuales son más covalentes, favoreciendo la formación de los sitios altamente ácidos, tanto del tipo Brönsted como de Lewis, en el material SZ hidratado [129], [166].

**Figura 1-16:** Sitios ácidos Lewis y Brönsted en la fase tetragonal de la zirconia sulfatada hidratada [129]



Por otro lado, se ha reportado la influencia del agente sulfonante, con el cual se obtiene mejor área superficial al utilizar dodecil sulfato de sodio ( $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ) que cetil sulfato de sodio ( $C_{16}H_{33}OSO_3Na$ ),  $204m^2/g$  y  $196m^2/g$ , respectivamente, que junto con su mesoestructura, evita el bloqueo de poros, y favorece el transporte de reactantes y productos, e inhibe la formación de la fase monoclinica, obteniendo buenos rendimientos en la transesterificación del aceite de soja (96%) a  $120^\circ C$ , con 4% de catalizador y relación molar metanol:aceite 12 [134].

### 1.3.4 Influencia del método de preparación

Su influencia radica en las características finales del material catalítico, como lo son tipo de estructura, acidez y área superficial. El método de preparación de dopado obtiene un catalizador de bajas áreas superficiales ( $0,86m^2/g$  a  $1,17m^2/g$ ); en el caso de la síntesis controlada por vapor en un solo recipiente, el área superficial de la muestra de SZ, aunque es baja (máximo  $55,1m^2/g$ ) incrementa al aumentar la temperatura de calcinación, pero disminuye los sitios ácidos y posee mezcla de fase tetragonal y monoclinica, debido a que la temperatura influye en la descomposición de los grupos sulfatos [133], mientras que al preparar por el método de precipitación, se ha reportado que la zirconia sulfatada se presenta como un material cristalino con fase tetragonal y monoclinica y con área superficial  $89m^2/g$  [135].

Según el reporte de Martins García y colaboradores [135], donde comparan los métodos de preparación de la zirconia sulfatada, libre de solvente y precipitación, destacando, para el primer caso, que su desempeño durante la transesterificación del aceite de soja, con

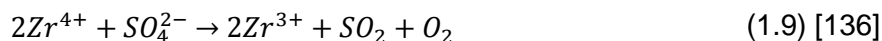
metanol y etanol, es de mejor rendimiento (98,6% y 92%, respectivamente), que por el método de precipitación (8,5%), debido a que el método libre de solvente favorece la formación de muchos más sitios ácidos Brönsted en el material catalítico [141]. Por otro lado, la síntesis de éste material por el método de impregnación húmeda, presenta resultados favorables para la esterificación del ácido oleico (90%) [128], situación que no ocurre al ser preparado por el método de precipitación [135], posiblemente porque la muestra del primer caso, presenta estructura tetragonal, mientras que la otra presenta mezcla de fase tetragonal y monoclinica, aspecto que es influenciado por los iones sulfato impregnados, y por consiguiente, afecta su acidez [128]. En otro estudio, con el método de precipitación se puede obtener un material con un área superficial hasta de 65,8m<sup>2</sup>/g, acidez total 0,414mmol/g, en el que predominan los sitios ácidos altamente fuertes y la ausencia de los sitios de acidez baja [129].

El método asistido por plantilla, indica que utilizar un agente surfactante, como CTAB, durante la síntesis de SZ forma una micela, la cual previene la aglomeración de las partículas de la zirconia y entonces conlleva a la formación de partículas con menor tamaño, obteniendo un material mesoporoso con alta acidez Brönsted, alta área superficial (111 m<sup>2</sup>/g), sitios ácidos totales de 1,65 mmol/g de baja densidad (0,015 mmol/m<sup>2</sup>), y buenas características estructurales y texturales [167]. Y aunque por el método de humedad incipiente la formación de los sitios ácidos (0,6772 mmol/g a 0,7347 mmol/g) no son superiores, éstos presentan muy baja densidad (0,00297 mmol/m<sup>2</sup> a 0,0031 mmol/m<sup>2</sup>), y el área superficial es mucho más alta (113 m<sup>2</sup>/g a 228 m<sup>2</sup>/g) [66], así como en otro reporte de éste mismo método, en el que el material se caracteriza por su alta área superficial (234,9 m<sup>2</sup>/g) y alta acidez total (1,378 mmol/g) [137]. Presentar sitios ácidos menos densos, favorece menor impedimento estérico para que la molécula reactante se acerque a los sitios ácidos, y por consiguiente se pueda llevar a cabo la reacción [167].

### 1.3.5 Influencia de la temperatura de calcinación

La acidez superficial y la actividad catalítica de la zirconia sulfatada dependen de la temperatura de calcinación [164]. Se ha determinado que el tratamiento térmico de SZ a

temperaturas inferiores a 450 °C sólo afecta el grado de hidratación de la superficie, así como la covalencia de los sulfatos, modificando la relación de los sitios ácidos Lewis y Brönsted [168]; mientras que a temperaturas mayores las especies sulfatadas comienzan a descomponerse (ver Ecuación (1.1)) [169].



Aunque algunos investigadores sugieren que la temperatura más favorable para la formación de éste material catalítico altamente activo es entre 600 °C y 650 °C [120], [170], [171], otros estudios han indicado que al calcinar la zirconia sulfatada a 500 °C presenta estructura tetragonal, gran contenido de azufre, excelente distribución de los sitios ácidos y rendimiento de 100% de biodiesel para la transesterificación del aceite de soya con metanol, en comparación con muestras calcinadas a 600 °C [133]. De igual manera, al preparar éste material catalítico y calcinarse a 400 °C contiene más sitios ácidos mientras que al aumentar la temperatura de calcinación (600 °C y 800 °C) éstos se reducen porque se descompone el catalizador [139], [164], y además se disminuye el área superficial, volumen de poro y diámetro de poro, los sitios ácidos y por consiguiente, reduce significativamente los rendimientos en la producción de FAMES del aceite de palma [137]–[139].

### 1.3.6 Reutilización de la zirconia sulfatada

En algunas investigaciones sugieren que la zirconia sulfatada se puede reutilizar, ya que no se presenta gran pérdida de  $SO_4^{2-}$  ni cambio en su estructura, manteniendo su fase tetragonal [128], [172], pero se ha demostrado que su desempeño catalítico disminuye muy levemente, después de varios ciclos, debido a la desactivación del catalizador por la pérdida de sulfato tras el envenenamiento causado por los compuestos fuertemente polares, como el agua, que se adsorbe fácilmente sobre el catalizador [135], [136], [138], [141], [173], aunque, aparentemente, se puede restaurar su actividad, comparable a la del catalizador fresco, por la re-impregnación con el agente sulfonante y re-calcinación [137], [153].

### 1.3.7 Zirconia sulfatada con paladio

Incluir metales nobles en el catalizador de SZ podría mejorar la actividad catalítica y disminuir la formación de coque [160] durante la ramificación de cadenas alifáticas, la cual se lleva a cabo por la influencia tanto del metal noble como de los sitios ácidos del sólido [157]. A grandes rasgos, el mecanismo consiste en formar un ion carbonio tras la deshidrogenación y adición de protones ( $H^+$ ) sobre el metal, luego, los iones carbonio son isomerizados sobre los sitios ácidos del sólido, y finalmente la adición de hidruros ( $H^-$ ) al ion carbonio isomerizado completa la reacción de isomerización [174], [175]; pero, el azufre presente es fuertemente adsorbido sobre el metal, lo cual evita la disociación del hidrógeno gaseoso, y por consiguiente, el carbono se acumula fácilmente en los sitios ácidos [176], [177]. En este caso, el paladio es una de las opciones a tener en cuenta, ya que éste se caracteriza por cumplir dos funciones: hidrodesulfuración e isomerización esquelética [178]. Al estar soportado sobre SZ se puede reducir a bajas temperaturas ( $70^{\circ}C$  a  $90^{\circ}C$ ), y con esto evitar su envenenamiento por  $H_2S$ , el cual se forma tras la reducción de las especies sulfato [179], [180].

Diferentes investigaciones han reportado la actividad catalítica de  $Pd-SO_4/ZrO_2$  ( $Pd-SZ$ ) para reacciones de isomerización, obteniendo los siguientes rendimientos de selectividad de: hexano a isohexano (73,8%) [160], pentano a isopentano (73%) [176], butano a isobutano (78%-98%) [179].

Se ha reportado la estabilidad de  $Pd-SZ$  al isomerizar pentano conteniendo azufre, ya que al comparar su actividad con  $Pt-SO_4/ZrO_2$ , la reacción avanza en presencia de  $Pd$ , pero no en presencia de  $Pt$ , porque el paladio cumple las funciones de desulfuración de  $H_2S$  del compuesto orgánico de azufre y de suministrar hidrógeno a los sitios ácidos Lewis [176]. De igual manera, se ha indicado que las condiciones de reacción para llevar a cabo la isomerización con  $Pd-SZ$  son mucho más bajas que con  $Pt-SZ$ , haciendo que su producción sea menos costosa [179].

Por otro lado, se ha comparado la actividad catalítica de  $Pd-SZ$ ,  $SZ$  y  $PdZ$  (sin sulfato), indicando que éste último es inactivo a la isomerización de butano, debido a que no posee sitios ácidos, los cuales son los responsables de ésta reacción, y que provienen por la

presencia de iones sulfato; mientras que SZ presentó mejor actividad que Pd-SZ, probablemente por el método de preparación que se llevó a cabo [181].

## 1.4 Identificación del problema

El biodiesel, como una alternativa al uso de recursos no renovables para la producción de combustibles, presenta ventajas sobre todo por ser amigable con el medio ambiente, ya que reduce las emisiones de hidrocarburos no quemados, de CO<sub>2</sub> y CO, y es un producto biodegradable. Su mercado puede llegar a ser costoso, lo cual lo hace no competitivo ante los combustibles fósiles, debido a que requiere el uso de catalizadores diferentes, uno para su producción, y otro para modificar su estructura, las cual es una alternativa para incentivar su uso a bajas temperaturas.

A partir de lo anterior, se plantea la hipótesis de que utilizar zirconia sulfatada con paladio permitirá llevar a cabo simultáneamente las reacciones de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas de los triglicéridos del aceite de oleína de palma, permitiendo ofrecer a la comunidad científica una alternativa para la producción de biodiesel con estructura modificada.

## 1.5 Justificación

Actualmente, muchas de las investigaciones se están centrando en la búsqueda de una alternativa diferente al uso de los combustibles fósiles como fuente de energía, debido a que éstos se consideran no sustentables ya que provienen de fuentes no renovables, y además porque contribuyen con la contaminación del medio ambiente [38]. Teniendo en cuenta lo anterior, la producción de biodiesel a partir de fuentes renovables, como semillas de plantas, aceites vegetales, grasas animales, está tomando cada vez mayor auge e interés, al contribuir en el balance de CO<sub>2</sub> y al reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [39], considerándolo de ésta forma como un sustituto amigable con el medio ambiente, lo que ha conllevado a diversos estudios que promuevan el mejoramiento de sus propiedades, de tal forma que asegure su sostenibilidad.

Para la producción de biodiesel se lleva a cabo la reacción de transesterificación, con la cual se obtiene alquilésteres a partir de un aceite o de una grasa, ya sea vegetal o animal. Por otro lado, se ha intentado mejorar las propiedades como combustible del biodiesel, a partir de la reacción de ramificación de cadenas carbonadas, la cual podría permitir disminuir el punto de nube, para así garantizar su uso en climas bajos, específicamente en Colombia, ya que desde el 2012, según el decreto 2629 de 2007, debería estar usándose mezclas de diésel con 20% de biodiesel, para de esta manera disminuir el consumo de petróleo y las emisiones de CO<sub>2</sub>.

A partir de lo anterior, encontrar un catalizador bifuncional, como alternativa que lleve a cabo tanto la transesterificación así como la ramificación de cadenas carbonadas de los ácidos grasos contenidos en el aceite de palma podría, facilitar la producción de un biocombustible apto para lugares con temperaturas muy bajas, garantizando su eficiencia y la calidad del producto.

## **1.6 Objetivos**

### **1.6.1 Objetivo general**

Síntesis y evaluación de catalizadores bifuncionales de zirconia sulfatados con paladio como alternativa para la transesterificación y ramificación de triglicéridos del aceite de palma

### **1.6.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar catalizadores de zirconia sulfatados (SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> y Pd-SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>) como alternativa para la producción de biodiesel a partir de los ésteres de los ácidos grasos palmítico y oleico, que son representativos del aceite de palma.
- Determinar las propiedades físicas y químicas de los catalizadores de zirconia sulfatada con y sin paladio a partir de técnicas de caracterización



- Evaluar la actividad catalítica de los materiales de zirconia sulfatada durante las reacciones de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas del aceite de oleina de palma, como materia prima representativa del aceite de palma

## **2. Síntesis y caracterización de la zirconia sulfatada**

En este capítulo se presentan los métodos y técnicas experimentales utilizadas para la obtención de los resultados presentados en esta tesis. En su primera parte, se presenta descripción detallada del método de síntesis utilizado para la obtención de los materiales de zirconia sulfatada con y sin paladio. En la segunda parte se presenta la caracterización de las muestras con las técnicas espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>) y fisisorción de nitrógeno (BET). Para una mejor presentación de los resultados, en la tabla 3-1 se presentan las muestras de zirconia sulfatada con su respectiva identificación y posteriormente se presenta un análisis de los resultados obtenidos en función de las variables de estudio evaluadas: Temperatura de calcinación, tiempo de calcinación, carga de sulfato y carga de paladio.

### **2.1 Síntesis de zirconia sulfatada con y sin paladio**

Para la síntesis de SZ hay una variedad de métodos, los cuales determinan las características finales del material catalítico, como lo son el tipo de estructura, acidez y área superficial. Dentro de las técnicas más comunes, se encuentra el método de precipitación, con el cual se puede llegar a obtener un material cristalino con fase tetragonal y monoclinica y área superficial alrededor 90 m<sup>2</sup>/g [135]. También se puede

sintetizar por impregnación húmeda [128], asistido por plantilla [167] o por impregnación por humedad incipiente [137].

### **2.1.1 Método impregnación por humedad incipiente**

Es un procedimiento similar a la impregnación en seco, pero el volumen de la solución se determina más empíricamente, es decir, cuando el catalizador comienza a verse mojado [182]. Las cantidades requeridas de componentes se introducen en el volumen correspondiente al volumen de poro del soporte. El método es más adecuado para la deposición de especies que interactúan muy débilmente con la superficie, y para la deposición de cantidades que exceden el número de sitios de adsorción en la superficie. Si el número de especies que pueden adsorberse en la superficie es menor, puede producirse un efecto cromatográfico, es decir, fijación a la boca de los poros. La redistribución dentro de los poros es muy lenta [183].

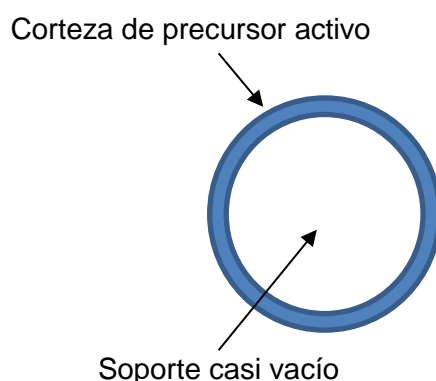
La impregnación por humedad incipiente o la impregnación de volumen de poro es atractiva para soportes preestablecidos. Cuando el componente activo tiene que estar en el estado metálico, la reducción puede llevarse a cabo después de la etapa de calcinación [183], [184].

El método es ventajoso si no se produce agua residual, o si la pérdida de precursor activo se puede prevenir con bastante facilidad. Para producir catalizadores de metal soportados, la impregnación y el secado son por lo tanto el procedimiento de elección. Para las cargas bajas habituales con metales, por ejemplo 0,5% en peso, se puede usar la adsorción del precursor sobre la superficie del soporte. Con la alúmina, se aplican complejos de metales preciosos cargados negativamente a niveles de pH relativamente bajos, mientras que con sílice se emplean normalmente complejos de amina cargados positivamente [183], [185].

Cuando se requieren altas cargas, la impregnación por volumen de poro es más difícil. En primer lugar, la solubilidad del precursor tiene que ser suficientemente alta para permitir que se disuelva la cantidad requerida del componente activo o su precursor en un volumen de líquido igual al volumen de poro del soporte. A menudo, la concentración del precursor

activo en el líquido no puede ser elevada lo suficiente. En consecuencia, se requieren múltiples impregnaciones para conseguir la carga deseada del componente activo. La distribución final del componente activo dentro del soporte después del secado también es a menudo desfavorable. Una extensa investigación ha demostrado que el precursor activo se deposita frecuentemente en el borde externo del soporte. Boon [186] ha mostrado que para soportes con poros anchos el depósito en el borde externo se debe a pequeños cristales del precursor activo ,depositado inicialmente en el borde externo. Los intersticios entre los pequeños cristales son más estrechos que los poros del soporte, lo que provoca un flujo capilar del líquido impregnado, desde los poros anchos del soporte, a pequeños cristales del precursor activo. El resultado es una corteza porosa de precursor activo, depositada en el borde externo del soporte. A veces, ningún precursor activo se deposita en absoluto dentro del volumen interno del soporte, como se indica en la Figura 2-1 [183].

**Figura 2-1:** Distribución desfavorable del precursor activo después de la impregnación y el secado [183]



Con soportes que tienen poros estrechos, el depósito del precursor activo parece proceder normalmente en el borde externo del soporte. Se ha encontrado que el transporte del líquido, hacia el borde externo, es mucho más rápido que el transporte del vapor de agua, a través de los poros del soporte. Cuando los poros del soporte están completamente llenos, el flujo capilar transporta el líquido al borde externo del soporte. Además, Knijff [187] y van den Brink [188] han demostrado que con los poros parcialmente vacíos el transporte del líquido procede a través de fluidos condensados capilarmente, en los cuellos presentes entre las partículas del soporte. La condición con cuellos llenos que bordean las regiones del sistema de poros, que se han vaciado, se conoce como estado funicular del sólido

poroso impregnado. Como resultado, el precursor activo se deposita principalmente en el borde externo del soporte, donde se produce la evaporación del disolvente y donde, en consecuencia, la concentración es más alta.

Para evitar la migración de la fracción principal del precursor activo al borde externo del soporte, se debe utilizar un precursor activo que no cristalice fácilmente y exhiba una alta interacción con la superficie del soporte, preferiblemente mediante unión de puente de hidrógeno. Se ha encontrado que las soluciones de citratos o complejos de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) son muy eficaces para evitar la formación de depósitos, del precursor activo, exclusivamente en el borde externo del soporte [189]. Especialmente con los complejos de EDTA, el pH de la solución que se impregna tiene que ser considerado cuidadosamente. Se puede obtener mucha información secando una gota sobre una lámina de microscopio. Si el material disuelto se deposita como un anillo, es probable que la impregnación de un soporte preestablecido y el secado conduzcan a la deposición del precursor en el borde externo del soporte. Sin embargo, si el área de la lámina del microscopio inicialmente cubierta por el líquido es casi igual a la cubierta por el sólido seco, puede esperarse una deposición uniforme a través de los poros del soporte.

No obstante, a menudo no se pueden conseguir altas cargas por impregnación de volumen de poro, ya que la cantidad requerida del precursor activo no puede disolverse en el volumen de poro del soporte. La suspensión del soporte en un volumen de la solución del precursor activo mayor que el volumen de poro y el subsiguiente secado no conducen a una distribución uniforme del precursor activo sobre la superficie interna del soporte. La evaporación del disolvente procede esencialmente fuera del sistema de poros del soporte y el precursor activo se deposita cuando el disolvente se evapora. Con un soporte en polvo, finamente dividido, que se agite continua e intensamente, se pueden obtener resultados razonables [185].

El término método de humedad incipiente se utiliza para describir la impregnación cuando el volumen de la solución suficiente para la síntesis se determina empíricamente, es decir, al observar que el catalizador comienza a verse húmedo. Uno o varios procesos paralelos tales como adsorción, intercambio iónico, reacción selectiva sobre o con la superficie del soporte pueden tener lugar durante la impregnación. A veces el proceso de impregnación

se lleva a cabo por percolación de la solución de impregnación a través de un lecho de soporte, o por inmersión del soporte en la solución de impregnación [182], [183].

- Influencia de los aditivos

Los aditivos son agregados que no actúan directamente en una reacción de precipitación, pero que influyen en las propiedades del producto. Los aditivos más utilizados son moléculas orgánicas que se añaden al precipitado con el fin de controlar la estructura de poros [190]. Dichas moléculas orgánicas pueden separarse posteriormente del precipitado en una etapa de calcinación. Una ruta muy prometedora para la preparación de óxidos de alta superficie (M41S) es el uso de surfactantes como aditivos que fue introducido en 1992 por los científicos de Mobil [191]. Los tensoactivos son capaces de formar estructuras parecidas a cristales líquidos en cooperación con los silicatos presentes en la solución. La eliminación del tensoactivo por una etapa de calcinación deja una especie de sílice negativa del cristal líquido orgánico con una disposición hexagonal relativamente perfecta de poros, cuyos diámetros pueden ajustarse entre aproximadamente 2 y 10 nm, la distribución del tamaño de poro es muy fuerte [192]. En publicaciones posteriores se demostró que los conceptos pueden generalizarse a la preparación de otros óxidos [193]. Las superficies BET pueden alcanzar los 1200 m<sup>2</sup>/g para el óxido de silicio. Un caso especial es la formación de óxidos con tensoactivos aniónicos tales como alquilsulfatos o alquilsulfonatos. La descomposición de zirconias o titanias precipitadas con tales tensoactivos conduce directamente a la formación de zirconias sulfatadas o titanias que exhiben notable estabilidad y excelente comportamiento en reacciones catalizadas con ácido [183].

## 2.1.2 Desarrollo experimental

Para la síntesis de los materiales catalíticos se llevó a cabo en dos fases: 1) síntesis de zirconia sulfatada sin paladio, 2) síntesis de zirconia sulfatada con paladio. Para esto se tuvo en cuenta cuatro factores experimentales (ver Tabla 2-1)

**Tabla 2-1:** Factores experimentales para la síntesis de zirconia sulfatada con y sin paladio

Factor experimental		Rango
1.	Temperatura de calcinación (°C)	400 – 735
2.	Tiempo de calcinación (h)	1 – 5
3.	Carga de SO <sub>4</sub> (%)	1 – 12
4.	Carga de Pd (%)	0 - 1

Los rangos máximos y mínimos para cada parámetro se obtuvieron de acuerdo a los resultados presentados en diferentes investigaciones con este tipo de materiales teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas del material (área superficial, acidez, estructura tetragonal) y su relación con el desempeño catalítico (conversión de triglicéridos del aceite de palma y rendimiento para producción de biodiesel con cadenas carbonadas ramificadas).

**Tabla 2-2:** Condiciones de síntesis para cada catalizador

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (h)	Carga de SO <sub>4</sub> (wt%)	Carga de Pd (wt%)
1	650	5	12	0
2	650	5	1	0
3	650	1	12	1
4	400	5	1	1
5	650	1	1	1
6	735	3	6,5	0,5
7	525	3	6,5	0,5
8	525	3	6,5	0

#### *Etapas 1:*

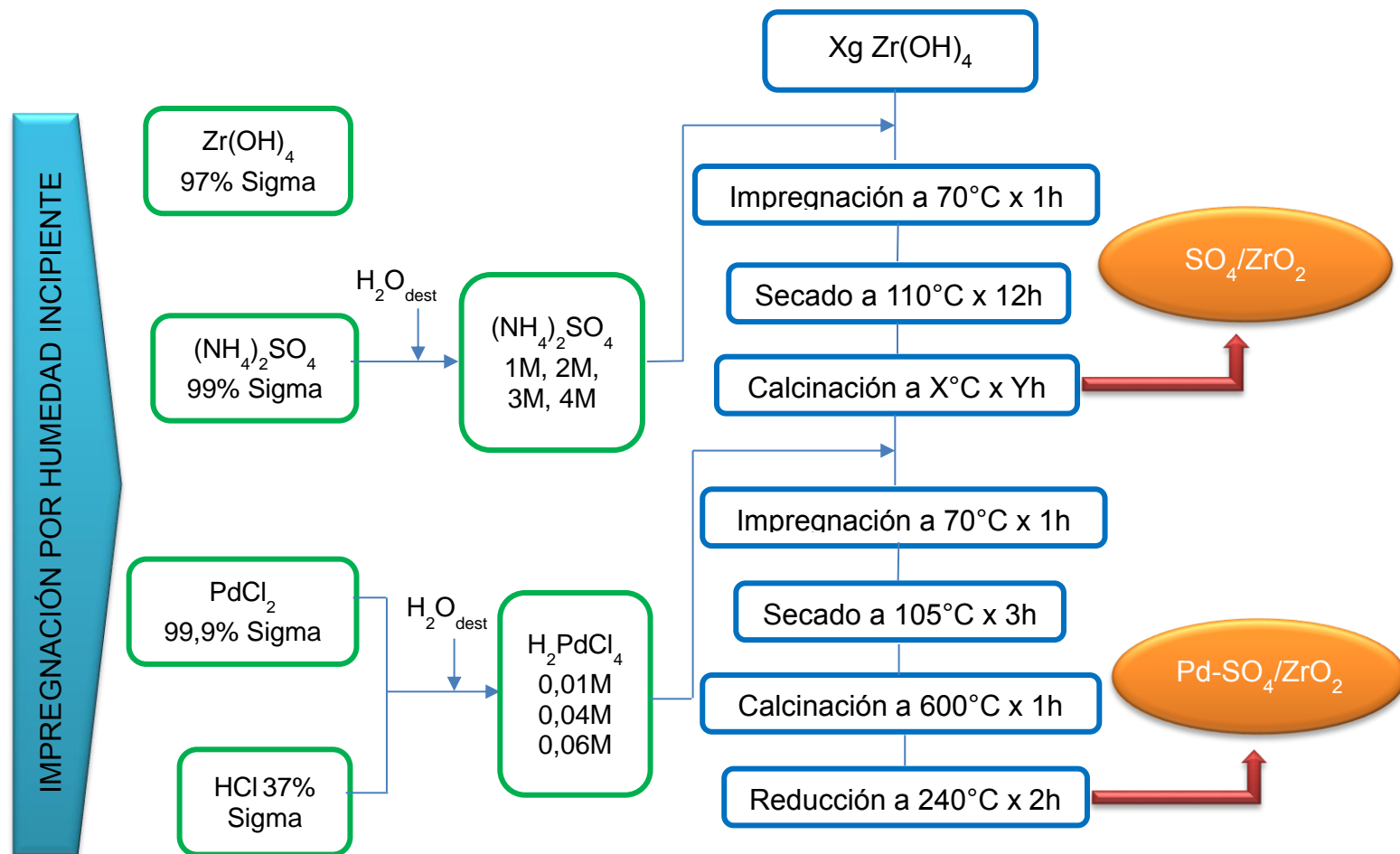
Los catalizadores de zirconia sulfatada (SZ) y de zirconia sulfatada modificados con paladio (Pd-SZ), fueron sintetizados por el método de impregnación por humedad incipiente, según el procedimiento reportado por Ohtsuka y col. [194] y Urzhuntsev y col. [195], respectivamente. Los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales son: Zr(OH)<sub>4</sub> (97%, Sigma), PdCl<sub>2</sub> (99,9%, Sigma) y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99%, Sigma).

Para el caso de zirconia sulfatada se prepararon soluciones de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 M, 2 M, 3 M y 4 M como agente sulfonante, el cual se agregó a  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ; se sometió a impregnación en un reactor de vidrio con agitación a una temperatura constante de 70 °C durante 1 h, posteriormente se secó a 110 °C durante 12 h y finalmente se calcinó, la temperatura varió desde 400 °C hasta 735 °C. Se obtuvieron materiales catalíticos con diferente porcentaje en masa de sulfato. En el siguiente diagrama se presentan los pasos utilizados para la síntesis (Ver Figura 2-2)

*Etapas 2:*

Posteriormente, la zirconia sulfatada previamente sintetizada, se somete a impregnación por humedad incipiente con solución  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (solución previamente preparada con HCl 37 %v/v y  $\text{PdCl}_2$ ) 0,01 M, 0,04 M y 0,06 M con agitación magnética durante 1 h a 70 °C, se secó a 105 °C por 3 h, posteriormente se calcinó a 600 °C por 1 h y finalmente se sometió a reducción en un horno tubular con flujo de hidrógeno a una temperatura de 240 °C durante 2 h. Se obtuvieron materiales con diferente porcentaje en masa de paladio. Todo lo anterior se llevó a cabo con rampa de calentamiento de 2 °C/min.



**Figura 2-2:** Diagrama de flujo para la síntesis de zirconia sulfatada con y sin paladio**MÉTODO****REACTIVOS****SÍNTESIS**



## 2.2 Caracterización de zirconia sulfatada con y sin paladio

### 2.2.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier es una técnica de caracterización que aporta información sobre el enlace químico y la estructura molecular de los materiales. Durante ésta técnica, se expone la molécula a la radiación infrarroja, la cual absorbe energía a frecuencias características que son propias de la molécula donde los enlaces entre átomos o grupos de enlaces que la constituyen vibran a frecuencias características [220].

Los espectros FT-IR a continuación muestran una banda ancha en la región  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de estiramiento de OH [197], acompañada por una banda ancha estrecha en  $1616\text{ cm}^{-1}$  a  $1653\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al modo de plegado ( $\delta\text{HOH}$ ) del agua molecular coordinada asociada con el grupo sulfato [109], [166]. La banda en la región  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  con bandas que sobresalen son característicos del ion sulfato inorgánico quelante bidentado coordinado al catión de zirconio y se atribuyen a las frecuencias de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces S=O y S–O [105], y no están presentes en la muestra de zirconia sin sulfatar. Las bandas en la región  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $750\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones asimétricas de estiramiento del enlace Zr–O–Zr [198].

A continuación se llevará a cabo el análisis de los espectros organizados de tal manera que se evidencie los efectos de la temperatura de calcinación, del tiempo de calcinación y de la carga de sulfato en la síntesis de los materiales catalíticos.

#### 2.2.1.1. Efecto de la temperatura de calcinación

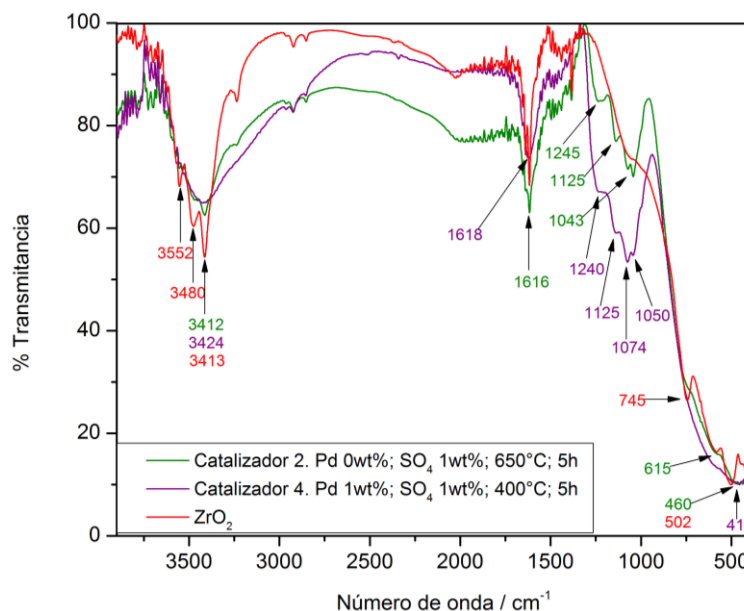
A continuación se realizará la comparación entre los catalizadores 2 con el 4, y el 6 con el 7 para determinar el efecto de la temperatura de calcinación.

- Catalizador 2: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 5h

- Catalizador 4: Pd 1wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 400 °C; 5h
- Catalizador 6: Pd 0,5wt%; SO<sub>4</sub> 6,5 wt%; 735 °C; 3h
- Catalizador 7: Pd 0,5wt%; SO<sub>4</sub> 6,5 wt%; 525 °C; 3h

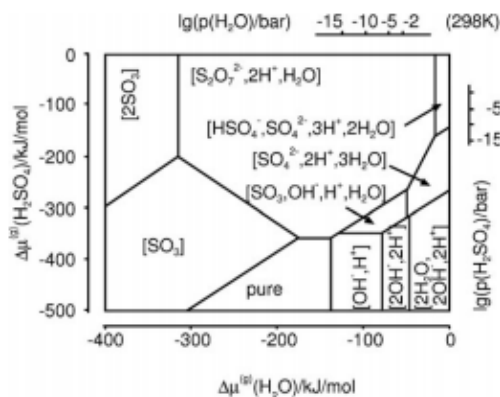
En la Figura 2.3 se presentan los espectros IR TF para la zirconia y los catalizadores 2 y 4. Estas muestras fueron preparadas para un mismo valor de carga de sulfato (1%) y calcinadas a dos temperaturas, 650 °C (línea verde) y 400 °C (línea morada), respectivamente. Los espectros muestran una banda ancha en la región 3000 cm<sup>-1</sup> a 3600 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración de estiramiento de OH [197], acompañada por una banda ancha estrecha en 1616 cm<sup>-1</sup> a 1653 cm<sup>-1</sup> que se atribuye al modo de plegado ( $\delta$ HOH) del agua molecular coordinada asociada con el grupo sulfato [109], [166]. Las vibraciones de estiramiento observadas en 1120 cm<sup>-1</sup> y 1100 cm<sup>-1</sup> son bandas características del ion sulfato inorgánico, quelante bidentado, coordinado al catión de zirconio, y se atribuyen a las frecuencias de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces S=O y S–O [105]. Estas vibraciones no se encuentran en la muestra sin sulfatar. Las bandas en la región 400 cm<sup>-1</sup> a 750 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones asimétricas de estiramiento del enlace Zr–O–Zr [198].

**Figura 2-3:** Espectros FT-IR de los catalizadores 2 y 4 para evaluar el efecto de la temperatura de calcinación



La elucidación de la estructura predominante del grupo sulfato en la superficie de la zirconia ha sido objeto de controversia [199], [200]. Mediante estudios DFT se determinó la estabilidad de diferentes especies isoméricas de estructuras de sulfato en el seno de la zirconia, utilizando como modelo la zirconia en fase tetragonal (Ver Figura 2-4). Los resultados mostraron que las especies  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}$  se pueden formar en la estructura de la zirconia sulfatada y su presencia puede variar en función de la temperatura de calcinación y de la concentración del agente sulfonante [199]. Estos estudios, dieron lugar a la propuesta de un diagrama de fases, formulado a partir de cálculos DFT, donde se relacionan estas especies según el diagrama de fase sugerido por C. Bretkopf y colaboradores [201]:

**Figura 2-4:** Diagrama de fase superficial de la zirconia sulfatada tetragonal como una función del potencial químico del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 298 °K. La presión se grafica en una escala logarítmica [201]



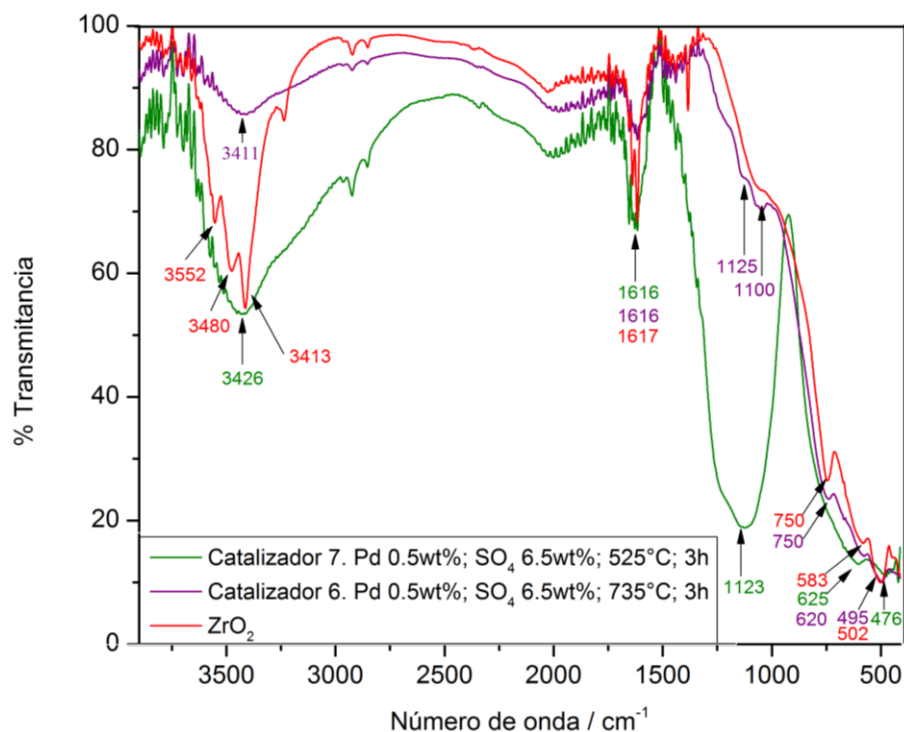
De esta manera, la especie de piro sulfato es la especie que se presenta a mayores concentraciones de sulfato y/o temperaturas bajas de calcinación [201]. Esta especie tiene un comportamiento mayoritariamente asociado al sulfato inorgánico y por consiguiente no tiene la capacidad de quelación de los iones sulfato en la zirconia, es decir, no interaccionan con la zirconia, presentando un enlace débil entre ellos [164].

Al observar los espectros calcinados a diferentes temperaturas y con diferentes cargas de sulfato, se confirma el comportamiento antes descrito. En la figura 2-3 la concentración de sulfato se mantuvo constante y el catalizador 4 calcinado a menor temperatura (400 °C) muestra la presencia de una banda ancha (línea morada), en donde no se observan bandas bien definidas en el rango de frecuencias del sulfato. Este ensanchamiento de la

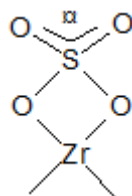
banda está relacionado con una alta concentración de la especie piro sulfato, la cual no actúa como agente quelante de la estructura de la zirconia. Cuando la temperatura de calcinación aumenta, se observa que las bandas disminuyen su intensidad y se definen picos asociados a especies sulfato. Este aumento en la temperatura desplaza el equilibrio hacia la formación de especies desde piro sulfato a sulfato quelante. La razón, por la cual se obtienen bandas definidas a concentraciones bajas de sulfato y a temperaturas mayores de calcinación, está principalmente relacionado con la eliminación de moléculas de agua. Tal eliminación favorece la formación de puentes hidroxilo en la estructura de la zirconia sulfatada que, a su vez, dan estabilidad a la especie sulfato formada [201].

En el espectro de los catalizadores 6 y 7 (Figura 2-5), se observa una banda ancha en la región de  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de estiramiento del agua [197], siendo menos pronunciada para el caso del catalizador 6. El hecho de que éste se calcinó a  $735\text{ }^{\circ}\text{C}$ , conlleva a un mayor grado de deshidratación, esto no sólo se observa en la definición de bandas para la región del sulfato, sino además, en la disminución de la banda en la región entre los  $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ . En el caso de la zirconia pura (color rojo), se observan tres picos claramente definidos en  $3413\text{ cm}^{-1}$ ,  $3480\text{ cm}^{-1}$  y  $3552\text{ cm}^{-1}$ , debido a una pequeña cantidad residual de grupos OH ácidos [106]. Con respecto a la banda en la región  $1616\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a moléculas de agua no disociadas, y presenta la misma intensidad en las tres muestras, por lo cual se estima que la temperatura no ejerce ningún efecto sobre la misma.

**Figura 2-5:** Espectros FT-IR de los catalizadores 6 y 7 para evaluar el efecto de la temperatura de calcinación



**Figura 2-6:** Sulfato inorgánico quelante bidentado [198]



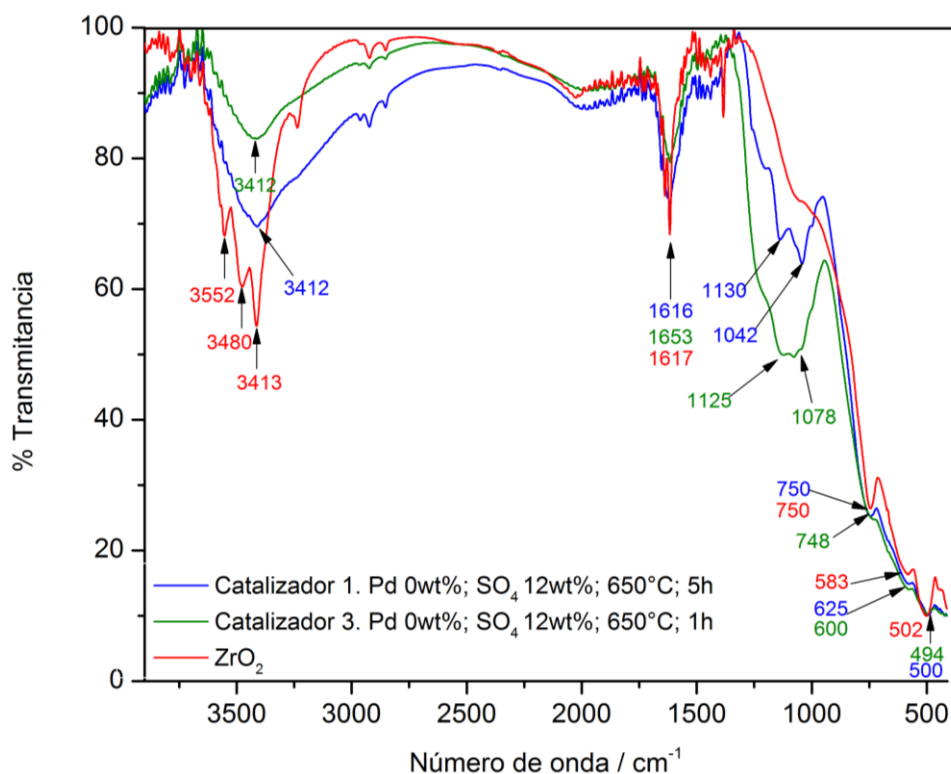
#### 2.2.1.2. Efecto del tiempo de calcinación:

A continuación se realizará la comparación entre los catalizadores 1 con el 3, y el 2 con el 5 para determinar el efecto del tiempo de calcinación.

- Catalizador 1: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 5h
- Catalizador 2: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 5h
- Catalizador 3: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 1h
- Catalizador 5: Pd 1wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 1h

El espectro de los catalizadores 1 y 3 (Figura 2-7), presenta un comportamiento similar a lo anteriormente descrito en las regiones  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1616\text{ cm}^{-1}$ ,  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $750\text{ cm}^{-1}$ . En la región  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$ , el catalizador 1 tiene picos muy bien definidos correspondientes a los iones sulfatos quelante bidentado [105], mientras que en el catalizador 3 se evidencia una banda ancha, probablemente porque se calcinó sólo por 1 hora, tiempo que, probablemente, no fue suficiente para lograr desplazar el equilibrio termodinámico hacia la formación de especies, de piro sulfato a sulfato quelante [201].

**Figura 2-7:** Espectro FT-IR de los catalizadores 1 y 3 para evaluar efecto del tiempo de calcinación

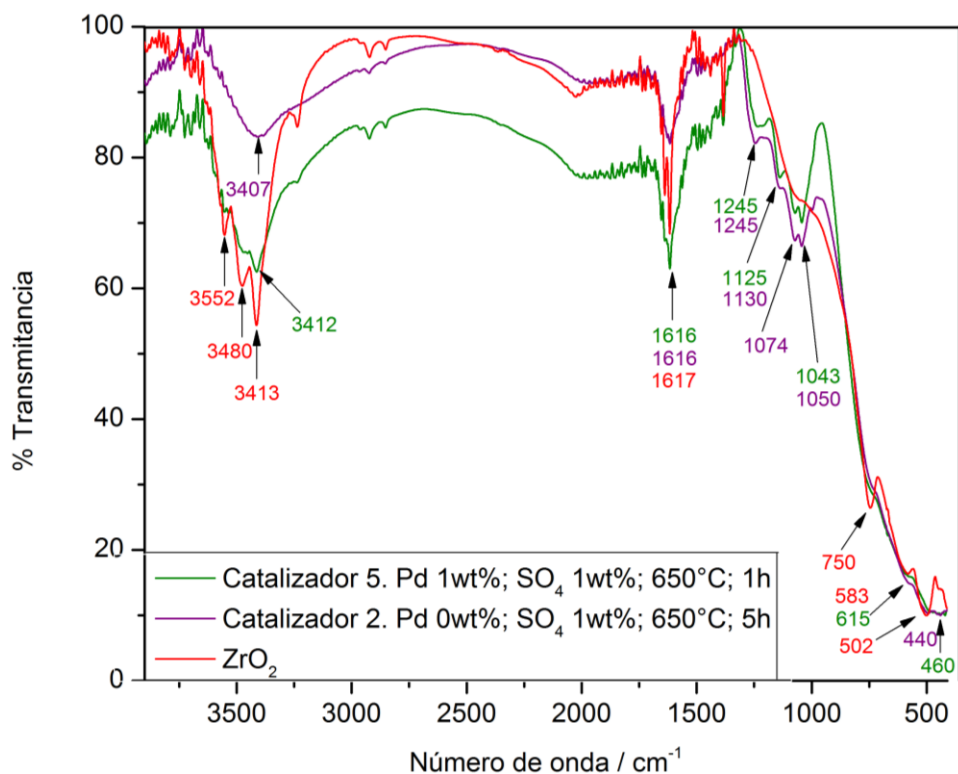


Mientras que en la Figura 2-8, los dos catalizadores presentan prácticamente el mismo comportamiento, además se evidencian picos bien definidos en la región  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  para los dos casos, lo cual se podría inferir que la formación de la zirconia sulfatada no está directamente afectada por el tiempo de calcinación, sino probablemente por la cantidad de sulfato que se agregó, ya que si se compara la Figura 2-8 con la 2-7, éstos 4 catalizadores se calcinaron a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en los mismos periodos de tiempo, y los que tienen



1% de sulfato, presentan picos muy bien definidos en la región de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$ , mientras que aquellos que tienen 12% de sulfato, la banda tiende a ser más ancha. Este análisis se realizará más minuciosamente en el apartado que corresponde al efecto de la carga de sulfato.

**Figura 2-8:** Espectro FT-IR de los catalizadores 2 y 5 para evaluar efecto del tiempo de calcinación



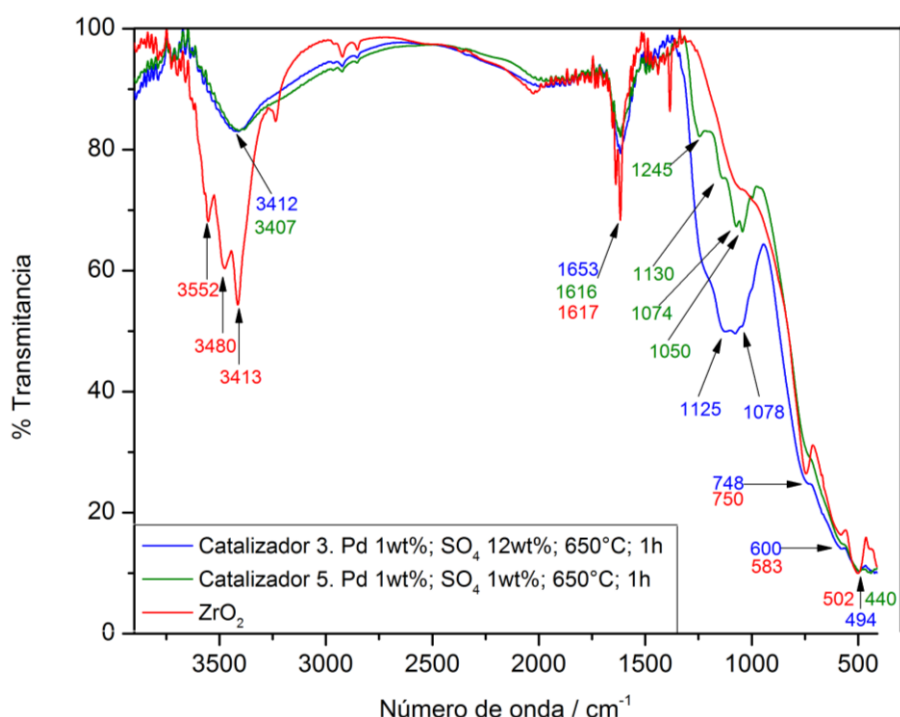
#### 2.2.1.3. Efecto de la carga de SO<sub>4</sub>:

A continuación se realizará la comparación entre los catalizadores 3 con el 5, y el 1 con el 2 para determinar el efecto de la carga de sulfato.

- Catalizador 1: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 5h
- Catalizador 2: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 5h
- Catalizador 3: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 1h
- Catalizador 5: Pd 1wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 1h

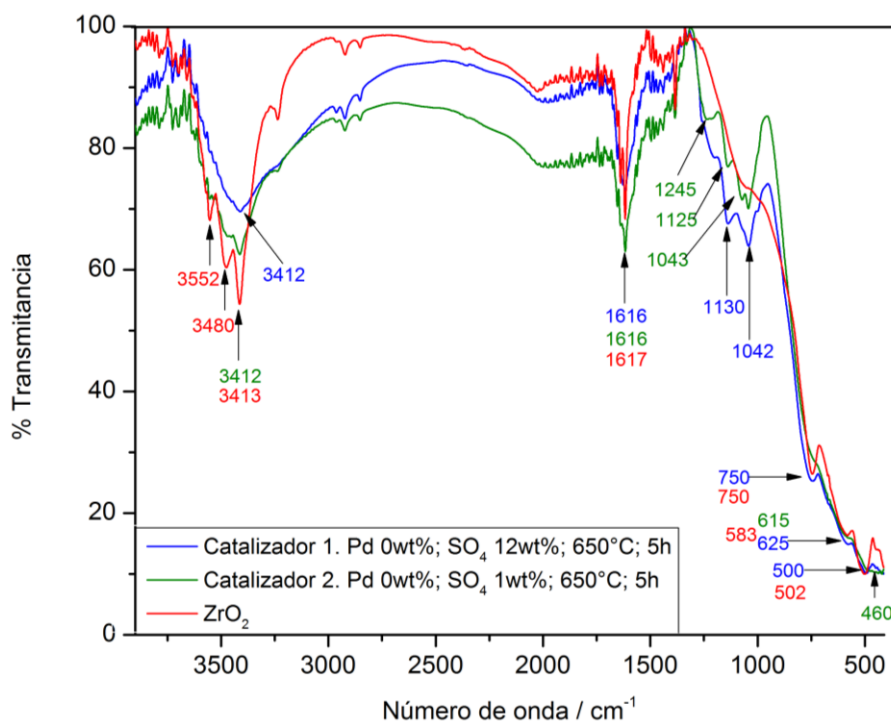
En el caso donde se mantuvo la temperatura de calcinación constante y se varió la concentración de sulfato de amonio (Figura 2-9) se observa que para el caso donde se presenta una mayor carga de sulfato, se aprecia nuevamente el ensanchamiento de la banda, producto del desplazamiento del equilibrio termodinámico hacia la especie piro-sulfato. La banda en la región de  $460\text{--}850\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico del enlace  $\text{Zr-O-Zr}$  [198].

**Figura 2-9:** Espectro FT-IR de los catalizadores 3 y 5 para evaluar efecto de la carga de  $\text{SO}_4$



En el espectro de la Figura 2-10 se observa información estructural de los catalizadores 1 y 2, los cuales presentan el mismo comportamiento típico como en los espectros anteriores, en las regiones  $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1616\text{ cm}^{-1}$ ,  $400\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ . Mientras tanto, en la región  $1000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ , se observa una pequeña variación entre estos dos catalizadores, porque el que tiene más porcentaje de sulfato (catalizador 1), la banda tiende a ser más ancha, debido al exceso de sulfato sobre la superficie de la zirconia, haciendo que haya cierta cantidad de sulfato quelante bidentado, y otra cantidad de piro-sulfato, la cual no tiene la capacidad de quelación con la zirconia [201].

**Figura 2-10:** Espectro FT-IR de los catalizadores 1 y 2 para evaluar efecto de la carga de  $\text{SO}_4$



#### 2.2.1.4. Efecto de la carga de Paladio

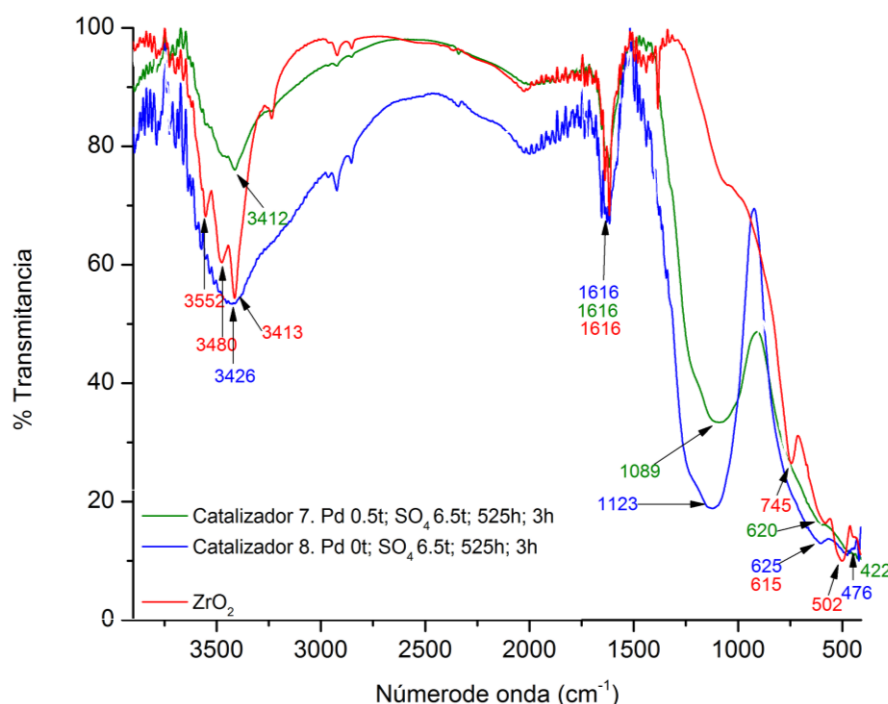
A continuación se realizará la comparación entre los catalizadores 7 con el 8 para determinar el efecto de la carga de paladio.

- Catalizador 7: Pd 0,5wt%;  $\text{SO}_4$  6,5 wt%; 525 °C; 3h
- Catalizador 8: Pd 0wt%;  $\text{SO}_4$  6,5 wt%; 525 °C; 3h

En la Figura 2-11 se observa los espectros FT-IR de los catalizadores 7 y 8, los cuales se prepararon bajo las mismas condiciones de cantidad de sulfato, temperatura y tiempo de calcinación, pero que difieren en la cantidad de paladio. Aun así, no se aprecia cambios significativos en cada una de las regiones. La banda ancha y sin picos definidos que sobresale en la región de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de especies piro-sulfato, que por concentración del agente sulfonante, no favorece la transformación a especies sulfato, y por consiguiente no interacciona con la zirconia. De esta manera, se

presumen que la variación en estos espectros se debe a la concentración del agente sulfonante, más no por precursor de paladio agregado.

**Figura 2-11:** Espectro FT-IR de los catalizadores 7 y 8 para evaluar efecto de la carga de Pd



## 2.2.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica que se utiliza para determinar y caracterizar un cristal, la cual se basa en la dispersión de la radiación electromagnética por una matriz regular de centros de dispersión cuya separación es aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación. Concretamente, cuando los rayos X inciden en un cristal, cada átomo actúa como un centro de difracción y el cristal en su conjunto actúa como una rejilla de difracción en tres dimensiones, los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Por lo tanto, el patrón de difracción proporciona información acerca de la disposición interna de los átomos en el cristal.

En esta tesis, los patrones de difracción de rayos X fueron usados para la caracterización de los materiales sintetizados, específicamente la determinación de la fase cristalina de polvos de zirconia y zirconia sulfatada. Además, mediante la ecuación de Scherrer que relaciona el tamaño de las partículas sub-micrométricas en un sólido con la intensidad de pico en un patrón difracción [49], se utilizó para la determinación del tamaño de las partículas de cristales en los polvos sintetizados. La ecuación de Scherrer (2.7) establece que el tamaño de los nanocristales es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción ( $\beta$ ) y al coseno del ángulo del pico de mayor intensidad, conforme a:

$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2.1)$$

Los perfiles de difracción de rayos X (DRX) para los catalizadores de zirconia sulfatados con y sin paladio fueron obtenidos en un difractómetro X'PERT PRO, con ánodo de Cu (radiación  $K\alpha$ ,  $\lambda=1,541874$  Å), voltaje 45 kV, en geometría Bragg-Brentano  $2\theta$  en el intervalo 10 a 90, y permitieron identificar información cristalográfica de los materiales catalíticos.

La zirconia se puede apreciar en fase monoclinia, tetragonal y cúbica. Con respecto a la transición de la zirconia monoclinica a fase tetragonal, ésta última se logra por encima de 1170 °C, pero por la presencia de especies sulfatadas, éste cambio de fase puede ocurrir a temperaturas más bajas. Por otro lado, la transformación de fase tetragonal a fase monoclinica probablemente se debe a la menor energía superficial de la fase tetragonal en comparación con la fase monoclinica [202].

Los difractogramas resaltan muestras cristalinas con fase tetragonal y monoclinica. En general, se puede distinguir picos de mayor intensidad en  $2\theta = 30$ , atribuidos a la fase tetragonal de la zirconia [141], [203], [204] y en  $2\theta = 28$  referente a la fase monoclinica [203], [205], [206]. El porcentaje de cada fase se calculó a partir de las áreas Gaussianas  $h \times w$ , donde  $h$  es la altura y  $w$  es el ancho a media altura de los picos característicos [207].

$$\%Fase\ Monoclinica \quad (2.2)$$

$$= \frac{\sum(h \times w)_{fase\ monoclinica}}{\sum(h \times w)_{fase\ monoclinica} + (h \times w)_{fase\ tetragonal}} \times 100\%$$

$$\%Fase\ Tetragonal \quad (2.3)$$

$$= \frac{\sum(h \times w)_{fase\ tetragonal}}{\sum(h \times w)_{fase\ tetragonal} + (h \times w)_{fase\ monoclinica}} \times 100\%$$

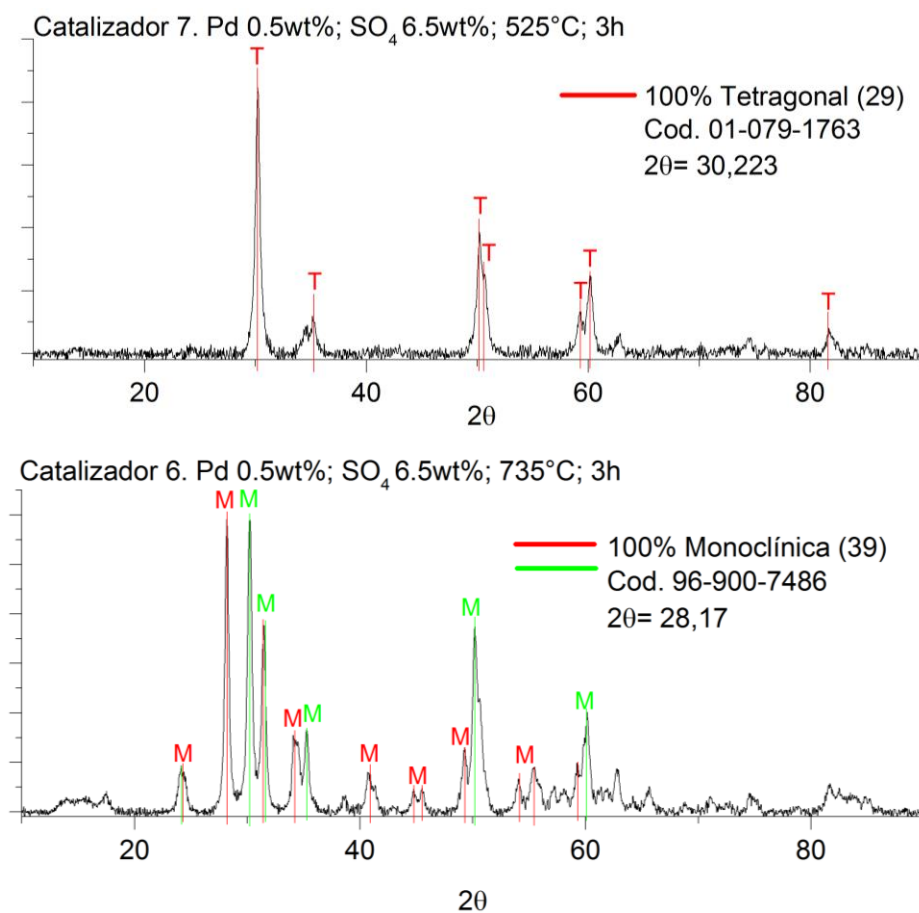
#### 2.2.2.1. Efecto de la temperatura de calcinación

A continuación se realizará la comparación entre los catalizadores 2 con el 4, y el 6 con el 7 para determinar el efecto de la temperatura de calcinación.

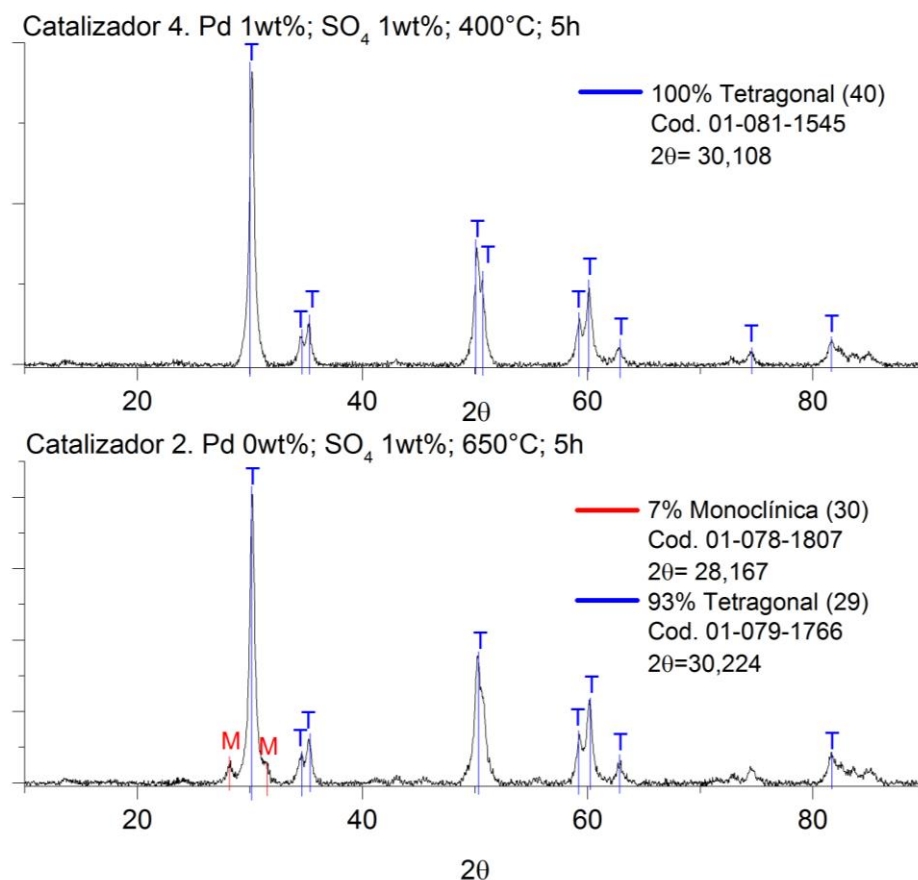
- Catalizador 2: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 5h
- Catalizador 4: Pd 1wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 400 °C; 5h
- Catalizador 6: Pd 0,5wt%; SO<sub>4</sub> 6,5 wt%; 735 °C; 3h
- Catalizador 7: Pd 0,5wt%; SO<sub>4</sub> 6,5 wt%; 525 °C; 3h

En las figuras 2-12 y 2-13 se logra evidenciar la influencia de la temperatura de calcinación en la estructura cristalina de la zirconia, ya que a medida que se aumenta la temperatura, el porcentaje de fase tetragonal disminuye. En el caso del catalizador 6, calcinado a 735 °C, presenta 100% fase monoclinica con PDF card 96-900-7486 [206], debido a que al incrementar la temperatura de calcinación altera la estructura del cristal de la muestra, por lo cual, calcinar a más de 700°C promueve la transición de fase tetragonal a monoclinica.

**Figura 2-12:** Difractograma de los catalizadores 6 y 7 para evaluar efecto de la temperatura de calcinación [203], [206]



**Figura 2-13:** Difractograma de los catalizadores 2 y 4 para evaluar efecto de la temperatura de calcinación [203], [208], [209]



#### 2.2.2.2. Efecto del tiempo de calcinación:

A continuación se realizará la comparación entre los catalizadores 1 con el 3, y el 2 con el 5 para determinar el efecto del tiempo de calcinación.

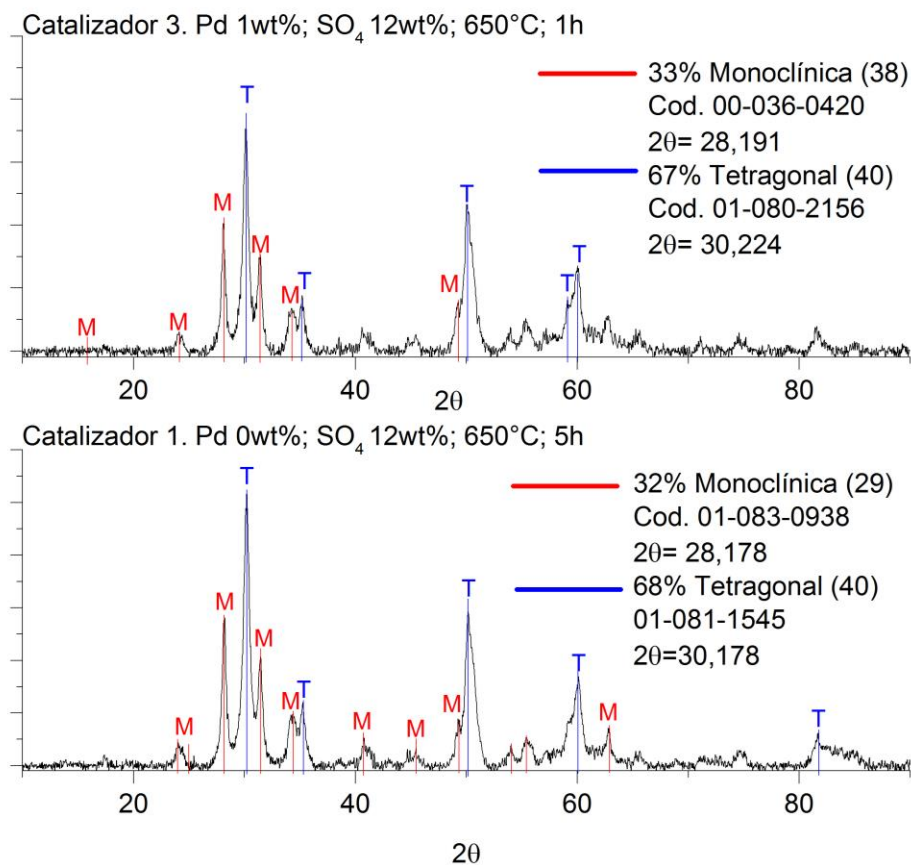
- Catalizador 1: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 5h
- Catalizador 2: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 5h
- Catalizador 3: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 1h
- Catalizador 5: Pd 1wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 1h

Al comparar los difractogramas de las figuras 2-14 y 2-15 se evidencia una pequeña variación en el aumento del porcentaje de la fase tetragonal con el aumento del tiempo de

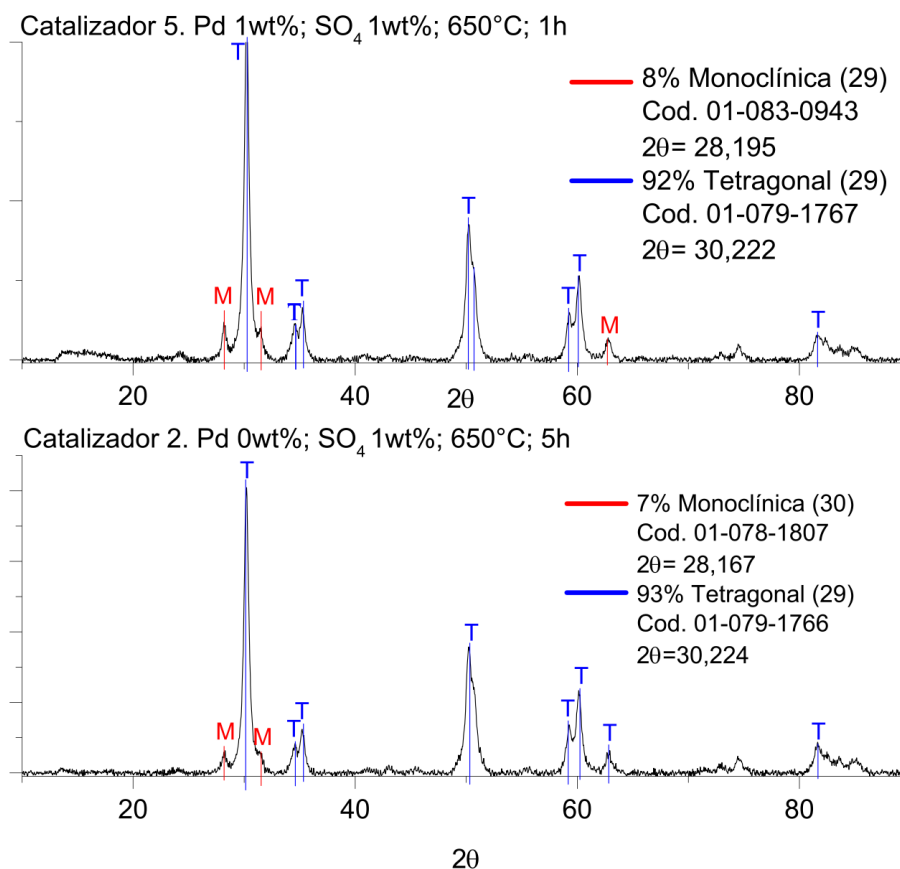


calcinación sobre la estructura cristalina de la zirconia. Aunque al aumentar el tiempo también aumenta el porcentaje de fase tetragonal, su variación no es significativa.

**Figura 2-14:** Difractograma de los catalizadores 1 y 3 para evaluar efecto del tiempo de calcinación [203], [205]



**Figura 2-15:** Difractograma de los catalizadores 2 y 5 para evaluar efecto del tiempo de calcinación [203], [208].



### 2.2.2.3. Efecto de la carga de SO<sub>4</sub>:

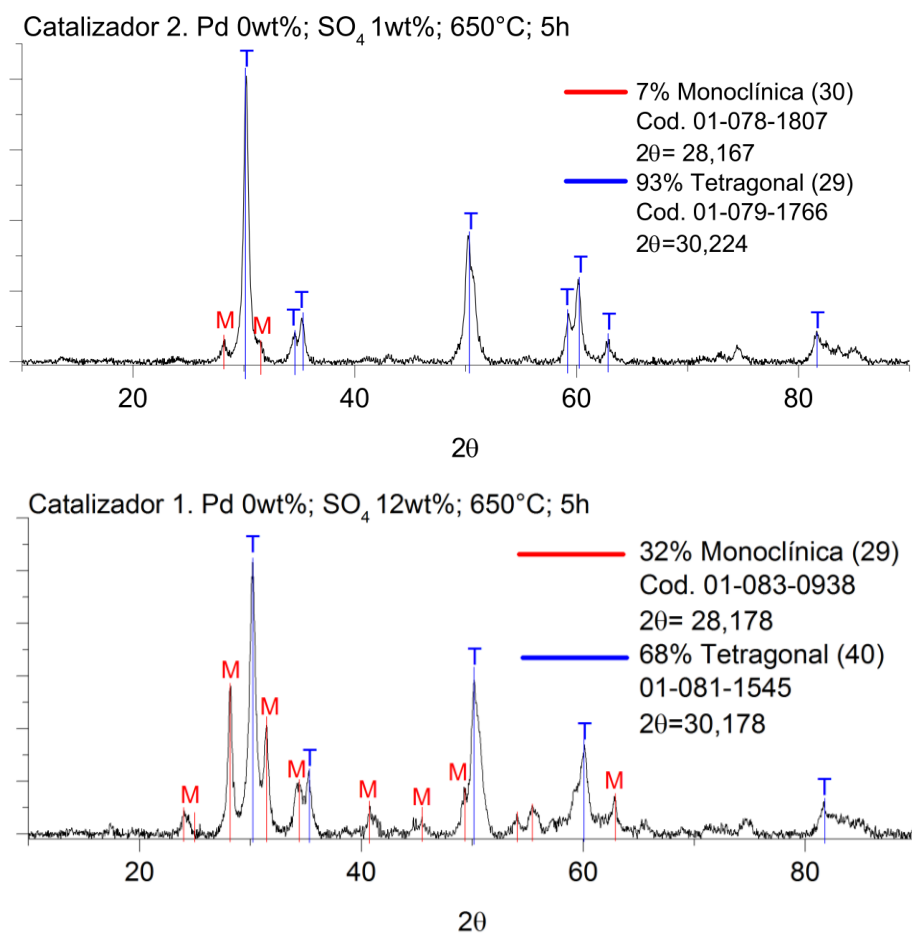
A continuación se realizará la comparación entre los catalizadores 3 con el 5, y el 1 con el 2 para determinar el efecto de la carga de sulfato.

- Catalizador 1: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 5h
- Catalizador 2: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 5h
- Catalizador 3: Pd 0wt%; SO<sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 1h
- Catalizador 5: Pd 1wt%; SO<sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 1h

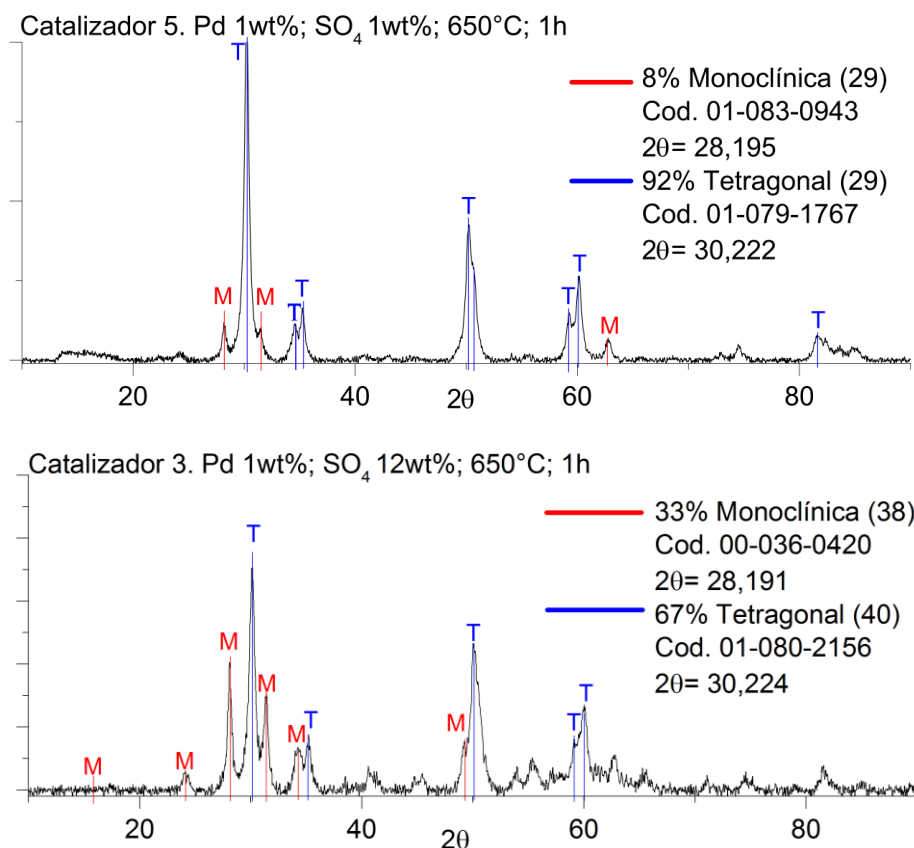
Para determinar la influencia de la carga de sulfato, se comparan los catalizadores 1 y 2 (ver Figura 2-16) y los catalizadores 3 y 5 (ver Figura 2-17), y se evidencia que al aumentar

la cantidad de especies sulfatadas se presenta disminución del porcentaje de fase tetragonal, de 93% hasta 68%. Se ha demostrado que la sulfatación afecta la cristalinidad de la zirconia, por lo que puede ocurrir transición de la fase tetragonal a monoclinica [210]

**Figura 2-16:** Difractograma de los catalizadores 1 y 2 para evaluar el efecto de la carga de  $\text{SO}_4$  [203], [208]



**Figura 2-17:** Difractograma de los catalizadores 3 y 5 para evaluar el efecto de la carga de  $\text{SO}_4$  [203], [205]



#### 2.2.2.4. Efecto de la carga de Pd

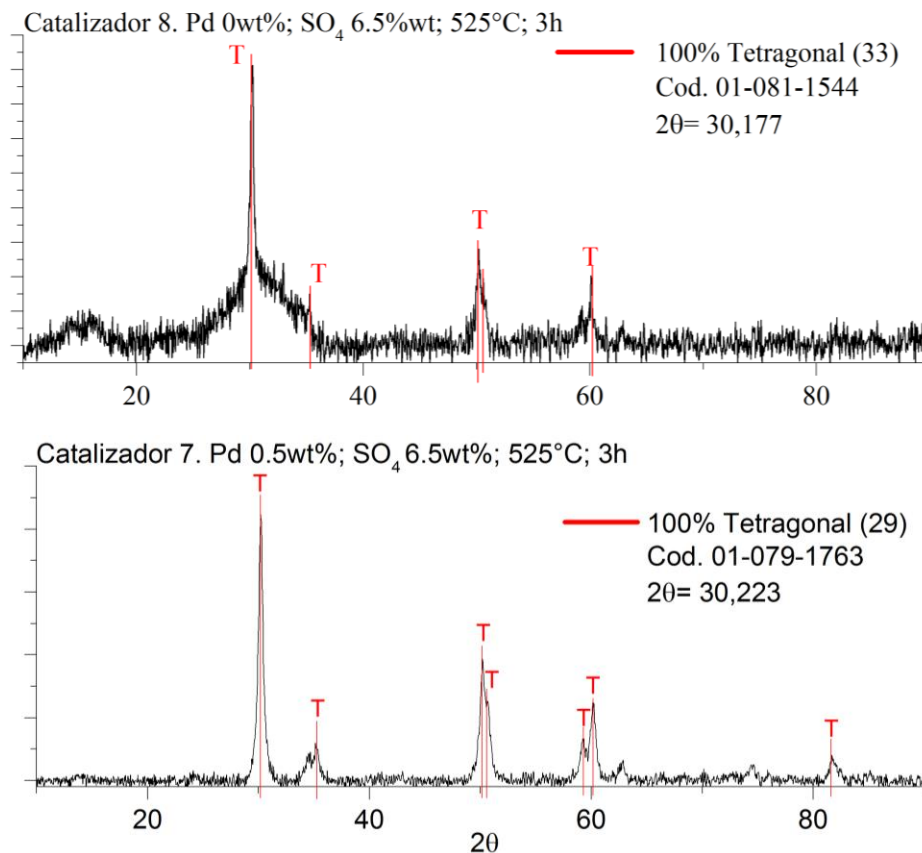
A continuación se realizará la comparación entre los catalizadores 7 con el 8 para determinar el efecto de la carga de paladio.

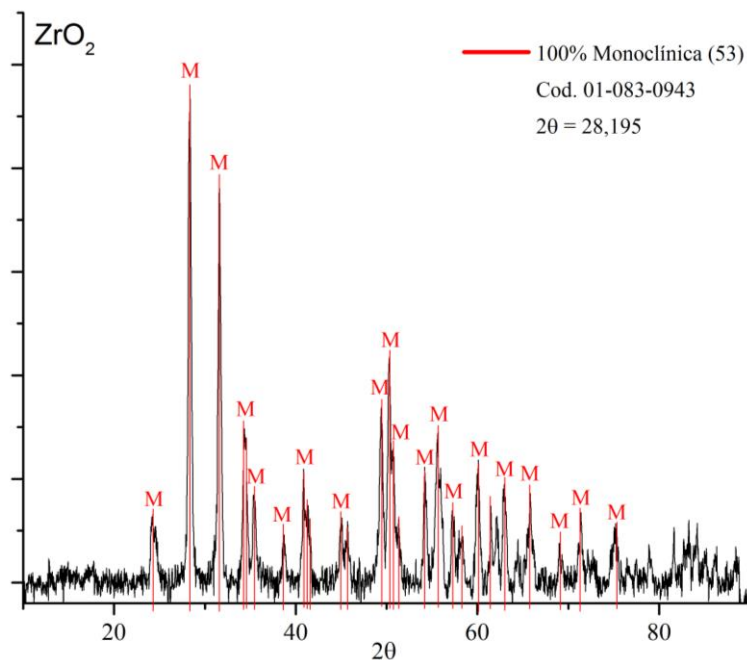
- Catalizador 7: Pd 0,5wt%;  $\text{SO}_4$  6,5 wt%; 525 °C; 3h
- Catalizador 8: Pd 0wt%;  $\text{SO}_4$  6,5 wt%; 525 °C; 3h

Con el fin de determinar el efecto de la carga de paladio en la estructura de la zirconia, se comparan los catalizadores 7 y 8 (Figura 2-18), los cuales presentan el mismo porcentaje de fase tetragonal, pero la cristalinidad del catalizador 8 es menor, comparada con el

catalizador 7 y los anteriormente observados, por lo que no se puede inferir que condiciones de síntesis afectaron su cristalinidad.

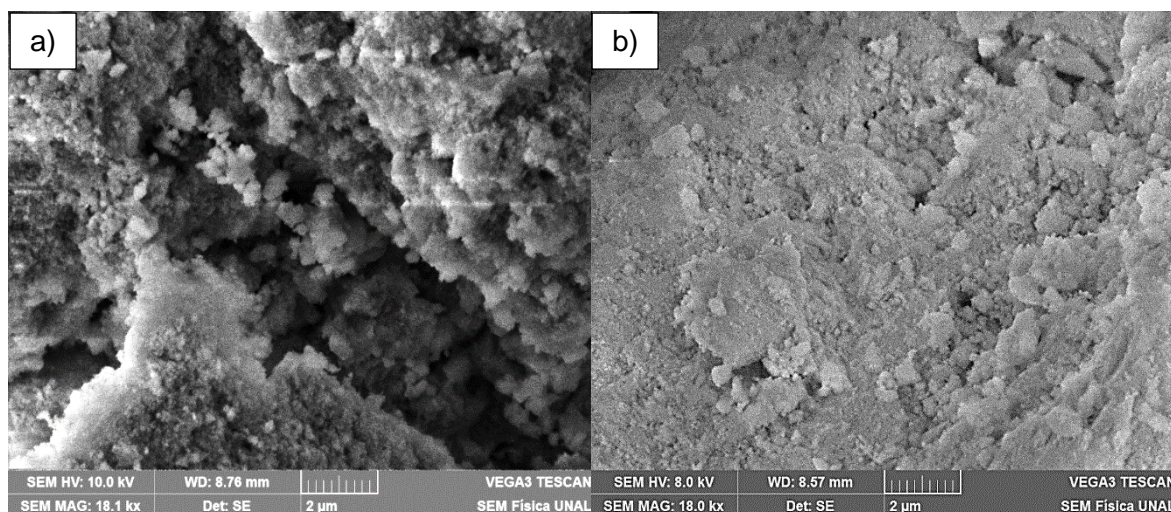
**Figura 2-18:** Difractograma de los catalizadores 7 y 8 para evaluar el efecto de la carga de Pd



**Figura 2-19:** Difractograma patrón de la zirconia pura [203]

En la figura 2-20 se muestran las imágenes SEM para determinar la morfología de los catalizadores obtenidos. En general, las imágenes muestran una forma de partículas del catalizador sin una orientación específica y distribuidas aleatoriamente, formando cúmulos. Este comportamiento es común para este tipo de catalizadores, los cuales presentan en general, la aglomeración propia del proceso de sinterizado. La figura 2-20a y 2-20b corresponden al catalizador preparado para una misma temperatura con y sin proceso de sulfatación, respectivamente.

**Figura 2-20:** Imágenes SEM de materiales catalíticos de zirconia a) Sulfatada y b) Sin sulfatar



Debido a que la resolución del equipo utilizado no permite obtener acercamientos más altos, por medio de la ecuación de Sherrer se calculó el tamaño de partícula, la cual permite obtener tal información, relacionando la intensidad del pico más intenso para cada difractograma. Los resultados de esta ecuación se presentan en la Tabla 2-3.

**Tabla 2-3:** Valores del tamaño de partícula de cada catalizador a partir de la ecuación de Sherrer.

Catalizador		Pico en fase	Porcentaje de fase (%)	Tamaño de cristal (nm)
1	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 5h	T	68	43
		M	32	
2	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 5h	T	93	34
		M	7	
3	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 1h	T	67	43
		M	33	
4	Pd 1wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 400 °C; 5h	T	100	34
		M	0	
5	Pd 1wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 1h	T	92	39
		M	8	

6	Pd 0,5wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 735 °C; 3h	T	0	43
		M	100	
7	Pd 0,5wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 525 °C; 3h	T	100	37
		M	0	
8	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 525 °C; 3h	T	100	34
		M	0	

Varios autores concuerdan en que las propiedades catalíticas del sistema de zirconia sulfatada dependen de varios parámetros a nivel preparativo. Entre ellos, el procedimiento de sulfatación, contenido de sulfato, concentración del agente sulfonante y temperatura de síntesis muestran ser de los más importantes. Respecto al procedimiento de sulfatación varios autores han sugerido que la naturaleza del agente sulfonante y el proceso de sulfatación no son tan críticos, siempre y cuando el azufre en la superficie tenga una valencia de +6 [111]. Además que, es estrictamente necesario realizar el proceso de sulfatación de la zirconia amorfa, a partir del hidróxido de zirconio, ya que el proceso de sulfatación no muestra una mejora en su actividad catalítica si se usa como material de partida la zirconia en cualquier fase cristalina [169], [211].

Se ha reportado que la cristalización de la zirconia se ve afectada por el proceso de sulfatación, este proceso puede ser favorecido o retrasado por la presencia del agente sulfonante, cualquiera que sea su naturaleza. El proceso de cristalización debería ocurrir en presencia de un grado adecuado de sulfatos, mientras que las muestras sulfatadas, obtenidas por sulfatación directa de cualquier fase cristalina de ZrO<sub>2</sub>, permanecen inactivas. En este caso, el método de impregnación por humedad incipiente nos permite, por tanto, llevar a cabo un proceso de sulfatación de manera eficiente, ya que el agente de sulfonación ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) es adicionado directamente al hidróxido de circonio amorfo.

En general, los difractogramas confirman una buena cristalinidad de las muestras, con picos en valores 2 $\theta$  característicos para la fase cristalina monoclinica y tetragonal y altas intensidades. Los porcentajes de fase obtenidos fueron calculados a partir de la fórmula propuesta por Evans y col. [212], presentada como a ecuación 2-2 y 2-3 anteriormente. Se puede, por tanto afirmar, con base a las imágenes SEM, y los resultados obtenidos para los catalizadores calcinados a 525°C que el proceso de sulfatación, no tiene un efecto

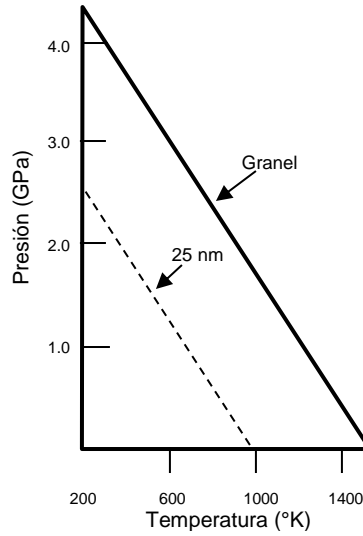


marcado en el tamaño promedio de las partículas, con un tamaño promedio de 43 nm. En cuanto a la morfología y la textura se observan cambios leves como consecuencia del ataque del agente de sulfatación en la zirconia.

Por otra parte, el proceso de sulfatación no sólo afecta las características descritas anteriormente. Varios autores han demostrado que el proceso de sulfatación, cuando es llevado a cabo sobre el hidróxido de circonio tiende a estabilizar la fase tetragonal y un tamaño de partícula pequeño y la cristalización ocurre. Este efecto puede ser general y es una consecuencia necesaria de una transformación de fase estructural asociada con un efecto endotérmico durante el calentamiento.

Cuando se analizan los porcentajes de fase tetragonal para las muestras preparadas con diferentes concentraciones de sulfato, todas muestran un mayor porcentaje de fase tetragonal, comparadas con la muestra preparada sin sulfato. Garvie [83] demostró que la forma tetragonal tenía una energía libre de superficie más baja que la monoclinica, lo que explica la aparición espontánea de la estructura tetragonal a un tamaño de cristal crítico a temperatura ambiente. Filipovich y Kalinina [213] mostraron de forma más general que el polimorfo de alta temperatura de un cristal podría estabilizarse a temperaturas inferiores a su temperatura de transformación normal con un tamaño de crítico de cristal, si el polimorfo de alta temperatura tiene una energía libre de superficie menor. Esto muestra que a tamaños de partícula pequeños, menores de 60 nm, la fase metaestable tetragonal en la zirconia sulfatada se debe presentar. Los tamaños de partícula obtenidos para las muestras de zirconia sulfatada en este trabajo tienen un tamaño menor a 48 nm.

Whitney estudió teórica y experimentalmente la termodinámica de la transformación de fase monoclinica-tetragonal en la zirconia, en términos de estrés hidrodinámico. Los resultados se resumen en la figura 2-21.

**Figura 2-21:** Diagrama de Presión-Temperatura de la zirconia a granel y microcristalina


La línea continua representa el equilibrio de la transformación para el condición libre de tensión. Esto puede no ser estrictamente cierto porque las tensiones internas debidas a la transformación generarían una región de coexistencia. Habrá una curva de presión-temperatura similar para cada tamaño de cristalito,  $r$ , ya que cada microcristal de un tamaño dado tiene su propia temperatura de transformación,  $T$ , dada por la ecuación que relaciona el radio cristal con la temperatura de transformación:

$$r_c = \frac{-3(\sigma' - \sigma)}{q(1 - T/T_b)} \quad (2.4)$$

Donde  $q$  es el calor de transformación/unidad de volumen de un cristal infinito,  $T_b$  es la temperatura de transformación de un cristal infinito.

Un ejemplo de ello es la curva cortada para microcristales de 25 nm de diámetro de la figura 2-21, se obtiene una línea de estabilidad de la transformación de fase a menor temperatura. Ese efecto de tamaño crítico que estabiliza la fase tetragonal en el caso de la zircona sulfatada ha sido explicado debido a que la presencia del agente de sulfonación disminuye la agregación en la etapa de formación del gel, durante la síntesis.

### 2.2.3 Caracterización por fisisorción de nitrógeno (BET)

Esta técnica de caracterización se utilizó para ver cómo afecta el método de preparación las propiedades texturales de los materiales sintetizados. La determinación de la superficie específica de los óxidos se realizó por medio de la absorción de  $N_2$ . El método BET [65] es el método más empleado para determinar superficie específica ( $S_g$ ) a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte, usualmente  $N_2$ , sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$  en el caso del  $N_2$ ).

Para el cálculo del área superficial usando el método BET, las muestras se pesaron en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato (Micromeritics). Luego, se procedió a desgasificar las muestras a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y 6 Pa. El procedimiento se realizó en un equipo Vac Prep 061 de Micromeritics. La captura de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó a  $77\text{ }^\circ\text{K}$  en un equipo 3FLEXTM (Micromeritics), en un intervalo de presión relativa ( $P/P_0$ ) entre 0.0025 y 0.95. El análisis de los datos fue realizado con el software 3FLEX V.3.02.

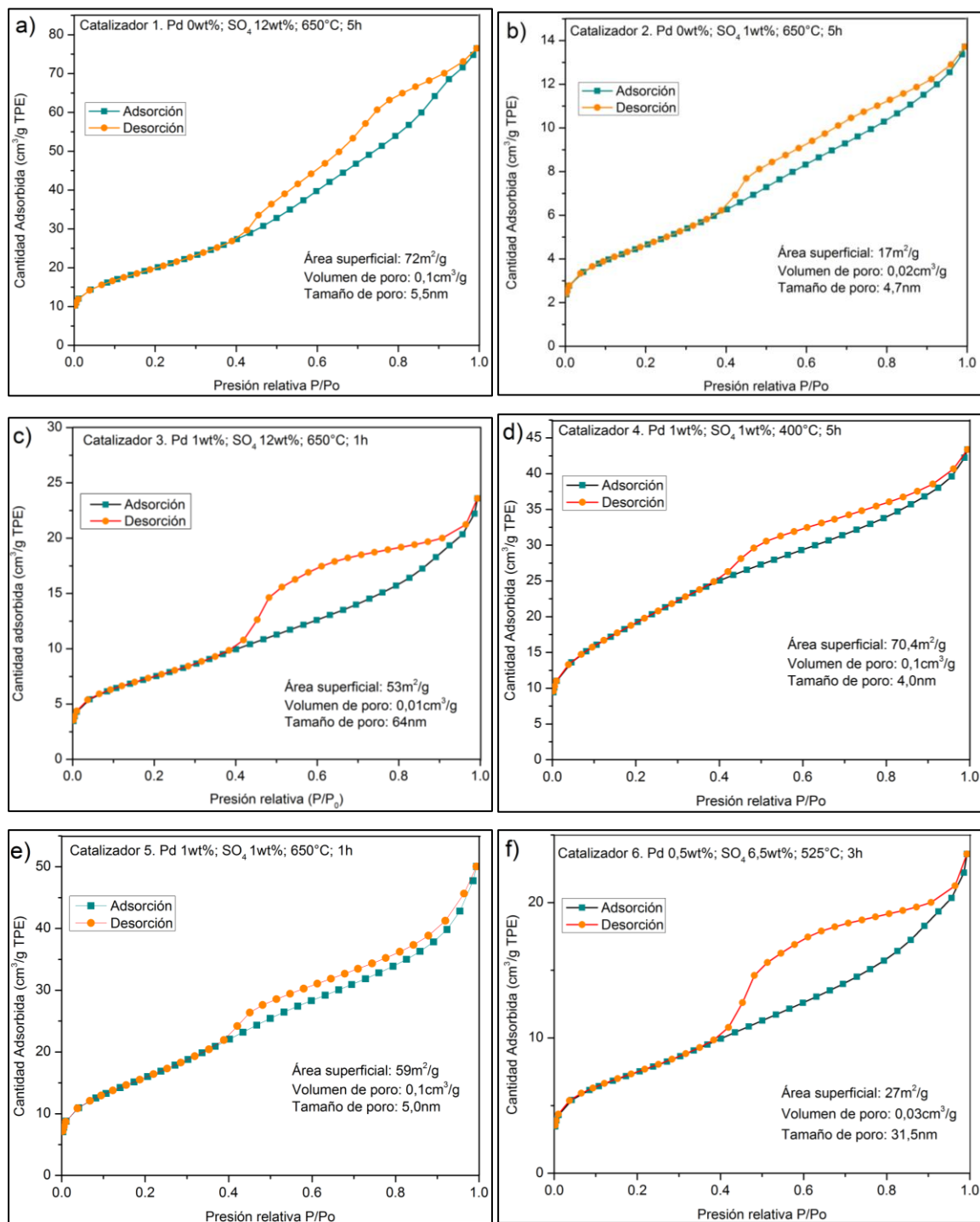
En la tabla 2-4 se aprecia los resultados de área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) y tamaño promedio de poro (nm) de cada uno de los materiales catalíticos sintetizados. En general, se puede apreciar que los valores de área BET (de  $14\text{ m}^2/\text{g}$  a  $72\text{ m}^2/\text{g}$ ) son menores a los esperados y reportados en la literatura, que van desde  $100\text{ m}^2/\text{g}$  a  $220\text{ m}^2/\text{g}$  [153], [164], [173], [214], [215], aunque en otros trabajos se han obtenido valores cercanos ( $20\text{ m}^2/\text{g}$  a  $80\text{ m}^2/\text{g}$ ) con buenos resultados sobre su actividad catalítica [216], aun así, no se observa relación alguna con la cantidad de sulfato y de paladio, temperatura de calcinación y tiempo de calcinación, probablemente por la influencia del método de preparación [133], [135] o el agente sulfonante [140], [163], [164], ya que éstos aspectos pueden afectar el área superficial del catalizador [137], [138], [173]. Por otro lado, el volumen de poro está alrededor de  $0,02\text{ cm}^3/\text{g}$  y  $0,1\text{ cm}^3/\text{g}$ , y el tamaño promedio de poro está entre  $4,7\text{ nm}$  y  $64\text{ nm}$ , correspondiente a poros mesoporosos [217], valores muy cercanos a lo reportado en la literatura, por lo que se espera que con estas características pueda tener un buen desempeño catalítico durante las reacciones de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas [128], [153], [164], [173], [215].

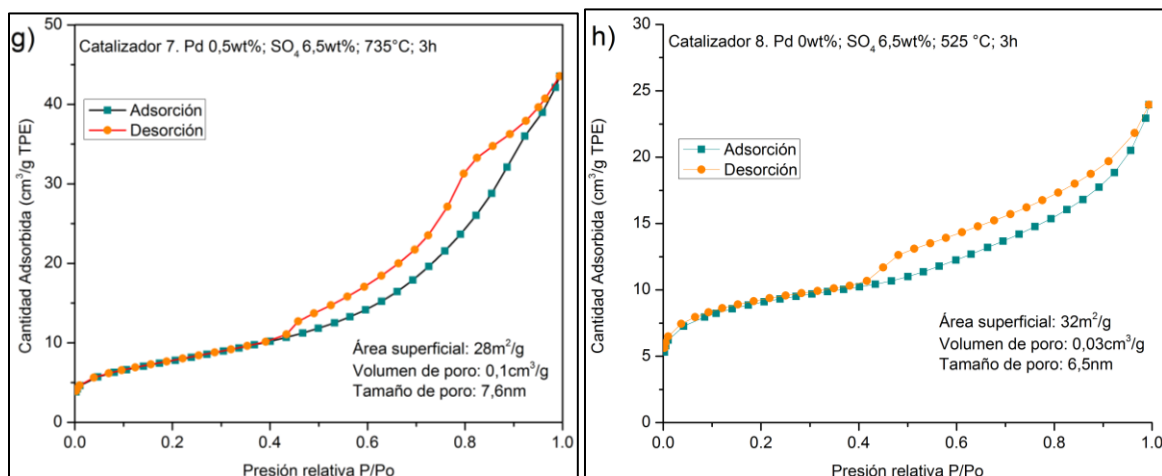
**Tabla 2-4:** Análisis de área superficial BET, volumen de poro y tamaño promedio de poro de las zirconias sulfatadas con y sin paladio

CATALIZADOR		$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
1	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 5h	72	0,1	5,5
2	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 5h	17	0,02	4,7
3	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 1h	53	0,01	64
4	Pd 1wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 400 °C; 5h	70,4	0,1	4,0
5	Pd 1wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 1h	59	0,1	5,0
6	Pd 0,5wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 735 °C; 3h	27	0,03	31,5
7	Pd 0,5wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 525 °C; 3h	28	0,1	7,6
8	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 525 °C; 3h	32	0,03	6,5

En la figura 2-22 se presentan los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 °K para los catalizadores de zirconia sulfatada con y sin paladio sintetizados. Las isothermas de adsorción de nitrógeno por gramo de catalizador exhibieron un aumento del volumen adsorbido a presiones relativas cercanas a 1, las muestras exhiben un comportamiento que se asemeja a una isoterma tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [218], característica de sólidos mesoporosos.

En la misma figura se puede observar la forma de la histéresis, en la que por la tendencia de ambas curvas correspondería a la histéresis tipo H3, de acuerdo con la clasificación IUPAC [219], que es característica de sólidos que se encuentran en agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de hendidura con tamaño y/o forma no uniforme.

**Figura 2-22:** Isotermas de los catalizadores de zirconia sulfatada con y sin paladio



## 2.2.4 Caracterización por desorción a temperatura programada con NH<sub>3</sub> (TPD- NH<sub>3</sub>)

La desorción a temperatura programada (TPD) es un método clásico para determinar la cantidad y la fuerza de las especies adsorbidas en una muestra sólida basada en su temperatura de desorción. En un experimento de TPD, el *adsorbato* gas o vapor es adsorbido sobre el material catalítico, *adsorbente*, la muestra se aspira o se enjuaga para remover el exceso de adsorbato y sólo las especies adsorbidas permanecen en la muestra. Luego la muestra se calienta linealmente en un flujo de gas inerte o a vacío para remover las especies adsorbidas y el gas de salida se monitorea en línea con un detector de conductividad de temperatura (TCD) o con un espectrómetro de masas (MS), el primero adecuado para estrictamente mezclas binarias y el último para mezclas multicomponente. También se pueden usar otros métodos de análisis de gases de salida, tales como analizadores infrarrojos de transformada de Fourier (FT-IR) [59, 60].

A través del análisis de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>) se logró determinar el carácter de la acidez de los materiales de zirconia sulfatada y aquellos que se modificaron con paladio (ver Tabla 2-5). En general, se puede decir que se obtuvo materiales catalíticos con buena acidez, superando en gran escala a la reportada en diferentes trabajos de investigación, la cual se encuentra entre 0,4 mmol<sub>NH3</sub>/g y 1,4 mmol<sub>NH3</sub>/g [129], [137], [138]. Con el aumento de iones sulfato, también aumenta la acidez

de la SZ, confirmando que la acidez de la zirconia se favorece con la carga de iones sulfato [181]. Por otro lado, se aprecia la influencia de la temperatura de calcinación, ya que el catalizador 6, el cual se calcinó a 735°C, presenta la menor acidez (0,5 mmol<sub>NH3</sub>/g), debido a que al superar los 700°C se lleva a cabo la descomposición del catalizador, y por consiguiente, su acidez disminuye, con respecto a aquellos que se calcinan a menor temperatura [139], [164]; misma situación ocurre al comparar la acidez del catalizador 2 (1,8 mmol<sub>NH3</sub>/g) y 4 (2,8 mmol<sub>NH3</sub>/g). Con respecto al tiempo de calcinación, el catalizador 1 tiene menor acidez que el catalizador 3, 4,0 mmol<sub>NH3</sub>/g y 4,2 mmol<sub>NH3</sub>/g, respectivamente), así como también ocurre al comparar el catalizador 2 con el catalizador 5, por lo que se puede inferir, que mayores períodos de tiempo, la acidez tiende a disminuir.

**Tabla 2-5:** Acidez de los materiales catalíticos determinada por desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)

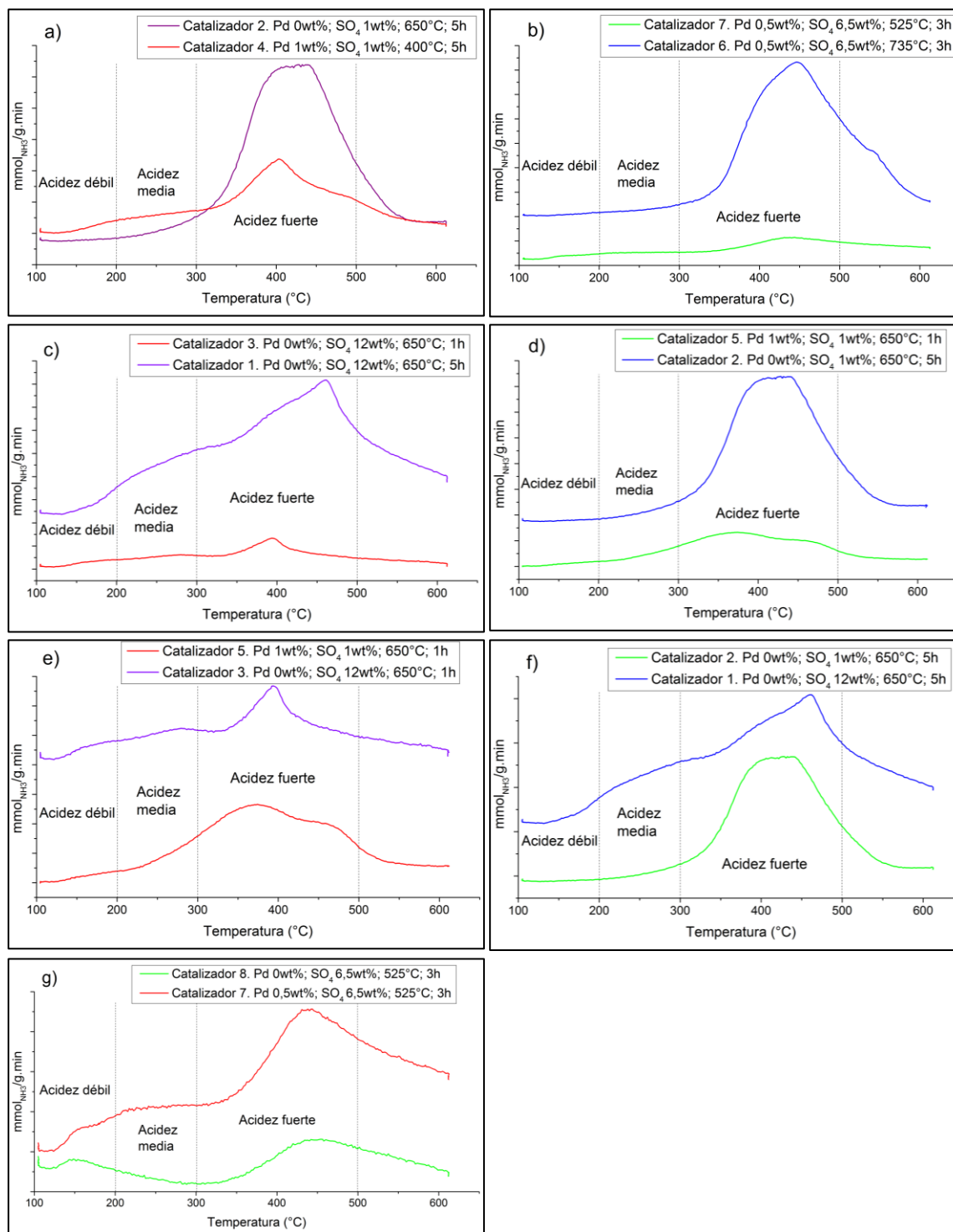
Catalizador		Acidez (mmol <sub>NH3</sub> /g)	Temperatura máxima (°C)	Fuerza ácida
1	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 5h	4,0	460-464	Fuerte
2	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 5h	1,8	428	Fuerte
3	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 1h	4,2	392-394	Fuerte
4	Pd 1wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 400 °C; 5h	2,8	402-404	Fuerte
5	Pd 1wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 1h	2,0	374	Fuerte
6	Pd 0,5wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 735 °C; 3h	0,5	445	Fuerte
7	Pd 0,5wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 525 °C; 3h	3,2	441-444	Fuerte
8	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 525 °C; 3h	3,4	148	Débil
			453	Fuerte

En la Figura 2-23 que recopila la comparación de diferentes catalizadores con respecto a las variables de reacción: Calcinación (Figura 2-23a y b), Tiempo de calcinación (Figura 2-23c y d), Carga de  $\text{SO}_4$  (Figura 2-23e y f) y Carga de Pd (Figura 2-23g), se observan los picos asociados a la desorción de Amoniaco para la zirconia sulfatada con y sin paladio resaltando dos zonas asociadas a acidez débil y fuerte. Estos perfiles de desorción de amoniaco muestran formas variadas ya que en los catalizadores hay diferentes tipos de sitios ácidos con diferentes fortalezas. La temperatura del pico de desorción da una noción de la fortaleza de los sitios (mayor temperatura más fuertes los sitios ácidos) o menos fuertes (menor temperatura). En el perfil de TPD del catalizador 2 puede indicar que se presenta adsorción de Amoniaco sobre el sitio ácido con una amplia variedad de fortalezas de esa unión, indicando un amplio rango de sitios ácidos, ya que si los sitios fueran de la misma fuerza ácida, el pico sería bien definido a una temperatura dada, pero sólo se observa una señal ancha con un máximo a  $428^\circ\text{C}$  aproximadamente. Sin embargo, para el catalizador 4 se aprecia un hombro desde  $150^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$  y un perfil más definido con una señal definida a  $402^\circ\text{C}$  aproximadamente, lo que indica que la fortaleza de la unión amoniaco-sitio ácido es más homogénea y de mayor fuerza para la segunda señal y el hombro correspondería a una serie de sitios de naturaleza ácida débil-media, variable, de menor fortaleza que la otra señal.

En el caso del catalizador 7 revela la presencia de tal vez hasta 3 señales solapadas entre sí, indicando ese mismo número de sitios ácidos con distinta fortaleza, sin embargo la señal de más alta intensidad se encuentra en el rango de temperatura de  $441^\circ\text{C}$  a  $444^\circ\text{C}$ , aproximadamente, lo que indica que una gran densidad de sitios ácidos fuertes, situación similar que presenta los catalizadores 1 y 3. Cabe resaltar, que el catalizador 7 también resalta la presencia de un hombro en la zona de acidez débil, así como el catalizador 8.

Con respecto a los perfiles de TPD de los catalizadores 5, 6 y 8, se aprecia que tienen 2 señales que corresponden a acidez débil y acidez fuerte, presentando una más pronunciada y la otra se refleja como un hombro, presentando pico más intenso en la zona de acidez fuerte.



**Figura 2-23:** Análisis de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)

## 2.2.5 Caracterización por microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX)

Las técnicas microscópicas se emplean para obtener imágenes amplificadas de la superficie real de un material. En general, mediante estas técnicas se puede obtener información relativa a la morfología de la nanoestructura y tamaño de las partículas y/o la composición de la superficie. Los principios son diferentes según la técnica de que se trate. Así, las microscopías electrónicas utilizan como fuente de excitación un haz de electrones focalizado en la muestra bajo estudio, después se analizan los electrones que pasan a través de la muestra (microscopía electrónica de transmisión) o son reflejados (microscopía electrónica de barrido) [65].

Para la determinación de composición superficial, se determinó la concentración de los diferentes elementos en superficie a partir de los datos de la espectroscopia de rayos X con energía dispersa (EDX) adquiridos sobre dos zonas diferentes de la muestra a partir de los cuales se obtuvo un promedio de dicha composición (ver Tabla 2-6). El porcentaje de zirconio en las diferentes muestras estuvo entre el 57,5% y el 74,5%, el de oxígeno entre el 25,1% y 37,5%, el de azufre entre el 0,4% y 4,9% y el de paladio entre el 0% y 0,5%.

**Tabla 2-6:** Promedio de la composición de los diferentes elementos en superficie a partir de los datos de la espectroscopia de rayos X con energía dispersa (EDX)

CATALIZADOR		COMPOSICIÓN (%wt)			
		Zr	O	S	Pd
1	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 5h	57,5	37,5	4,9	0
2	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 5h	74,5	25,1	0,4	0
3	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 12 wt%; 650 °C; 1h	60,4	34,9	4,4	0,5
4	Pd 1wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 400 °C; 5h	66,9	32,2	0,7	0,2
5	Pd 1wt%; SO <sub>4</sub> 1 wt%; 650 °C; 1h	65,1	34,2	0,6	0,1
6	Pd 0,5wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 735 °C; 3h	66,0	31,1	2,6	0,3
7	Pd 0,5wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 525 °C; 3h	66,8	30,6	2,4	0,2

8	Pd 0wt%; SO <sub>4</sub> 6,5 wt%; 525 °C; 3h	66,3	31,1	2,6	0
---	--	------	------	-----	---

De acuerdo con lo anterior, se aprecia que con el método de síntesis utilizado se confirma la presencia de las especies sulfato y paladio sobre la superficie de la zirconia, aunque las proporciones agregadas no concuerdan en su totalidad con lo obtenido. Cabe resaltar que esta técnica arroja resultados cualitativos, por lo que únicamente se puede confirmar la presencia de cada uno de estos elementos, pero no del porcentaje total en todo el material catalítico.

## 2.3 Conclusiones

Se obtuvieron materiales catalíticos de zirconia sulfatada con y sin paladio a partir del método de impregnación por humedad incipiente, logrando determinar las mejores condiciones de síntesis en cuanto a temperatura de calcinación, tiempo de calcinación, carga de sulfato y carga de paladio. El aumento de temperatura y tiempo de calcinación permiten la transformación de especies piro-sulfato a sulfato, las cuales interaccionan fuertemente con la zirconia, favoreciendo su presencia en el aumento de acidez. La impregnación de iones sulfato sobre la superficie de la zirconia permitió la transición de fase monoclinica a fase tetragonal a condiciones de temperatura menores de 1370 °C; y aunque la acidez aumenta con respecto a la cantidad de iones sulfato, el exceso de éstas generan presencia de especies piro-sulfato y tiende a disminuir el porcentaje de fase tetragonal en un 27%. Los materiales catalíticos obtenidos, presentan distribución de sitios ácidos heterogénea, reflejando mayor intensidad en las zonas de acidez fuerte y menor intensidad en la zona de acidez. En general, no se observó influencia del paladio en la estructura de la zirconia, por lo que se determina que su efecto será evaluado durante la actividad catalítica.

A partir de lo anterior, se logró la síntesis de materiales mesoporosos, con fase tetragonal y monoclinica, buena área superficial y acidez fuerte. Las reacciones de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas serán evaluadas con los catalizadores 1 y 4, los cuales presentan 68% y 100% de fase tetragonal, área superficial de 72 m<sup>2</sup>/g y 70 m<sup>2</sup>/g, acidez total 4,0 mmol NH<sub>3</sub>/g y 2,8 mmol NH<sub>3</sub>/g, sin y con paladio, respectivamente.

## 3. Actividad catalítica de la zirconia sulfatada con y sin paladio

### 3.1 Desarrollo experimental

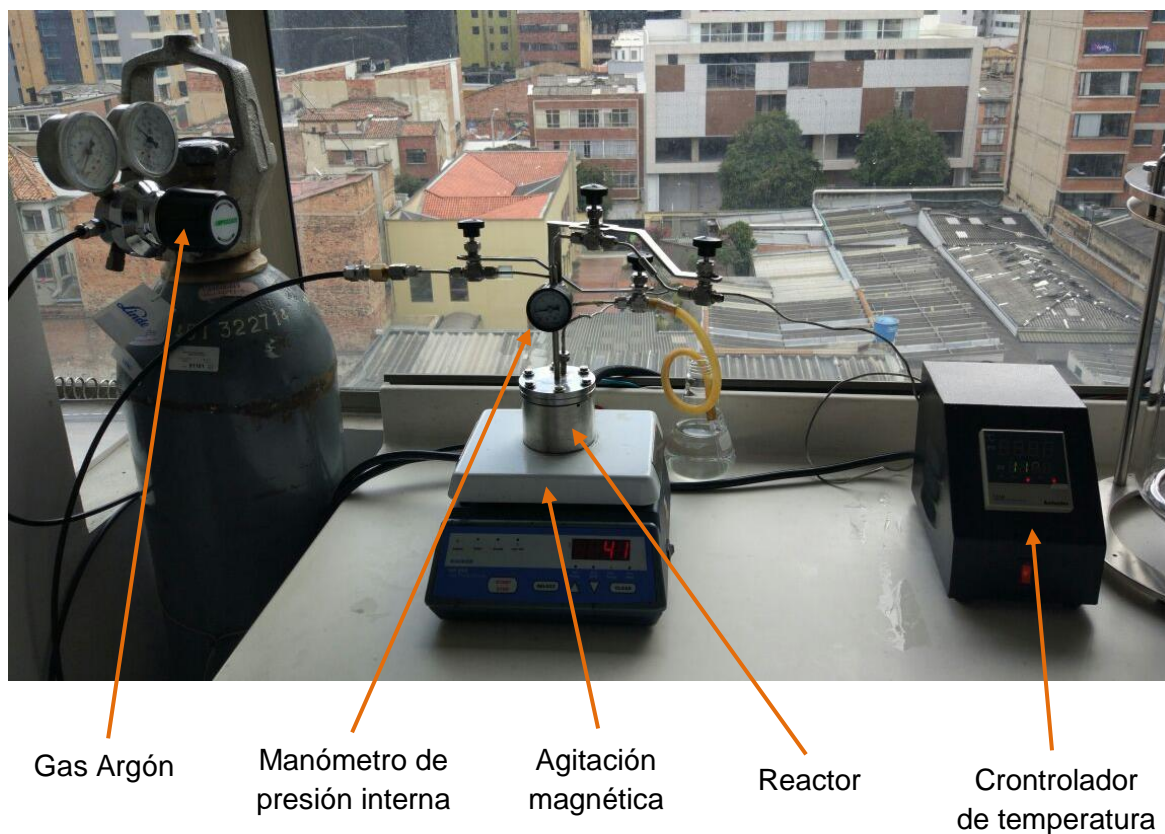
La reacción de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas se llevaron a cabo simultáneamente, con los catalizadores seleccionados en el capítulo anterior de la siguiente manera: Se tomó cierta cantidad de aceite de oleína de palma junto Metanol y catalizador en un reactor de alta presión en acero inoxidable de la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano (Ver Figura 4-1). Se realizó una purga con Argón y el reactor se presurizó con este mismo gas hasta 0.83 MPa (120 psi). Se calentó hasta la temperatura indicada manteniendo la presión constante (120 psi). La reacción se llevó a cabo por el tiempo asignado, para posteriormente dejar llegar a temperatura ambiente y liberar la presión. Las condiciones de reacción de relación aceite-alcohol, temperatura, tiempo y cantidad de catalizador se pueden apreciar en la Tabla 3-1. Cada una de las mezclas de reacción fueron decantadas, destiladas por arrastre de vapor y almacenadas para su caracterización mediante Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , y DEPT 135.

**Tabla 3-1:** Factores experimentales para la reacción de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas con zirconia sulfatada con y sin paladio.

Reacción	Catalizador	Relación molar Ac:OH	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min)	Cantidad de catalizador (%)
1	Con Pd	1:17	100	195	5

2	Sin Pd	1:17	100	195	5
---	--------	------	-----	-----	---

**Figura 3-1:** Reactor de alta presión en acero inoxidable utilizado para la reacción de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas con zirconia sulfatada con y sin paladio.



Teniendo en cuenta que el perfil de ácidos grasos del aceite de oleína de palma es similar al del aceite de palma (Ver Tabla 3-2), se selecciona este materia prima para transesterificar y ramificar sus cadenas carbonadas, de tal manera que se pueda correlacionar con el comportamiento del aceite de palma directamente. El Aceite de Oleína de Palma totalmente refinado, blanqueado y desodorizado fue suministrado por Procesadora de Materias Primas S.A.

**Tabla 3-2:** Perfil de ácidos grasos del Aceite de Oleína de Palma y del Aceite de Palma.

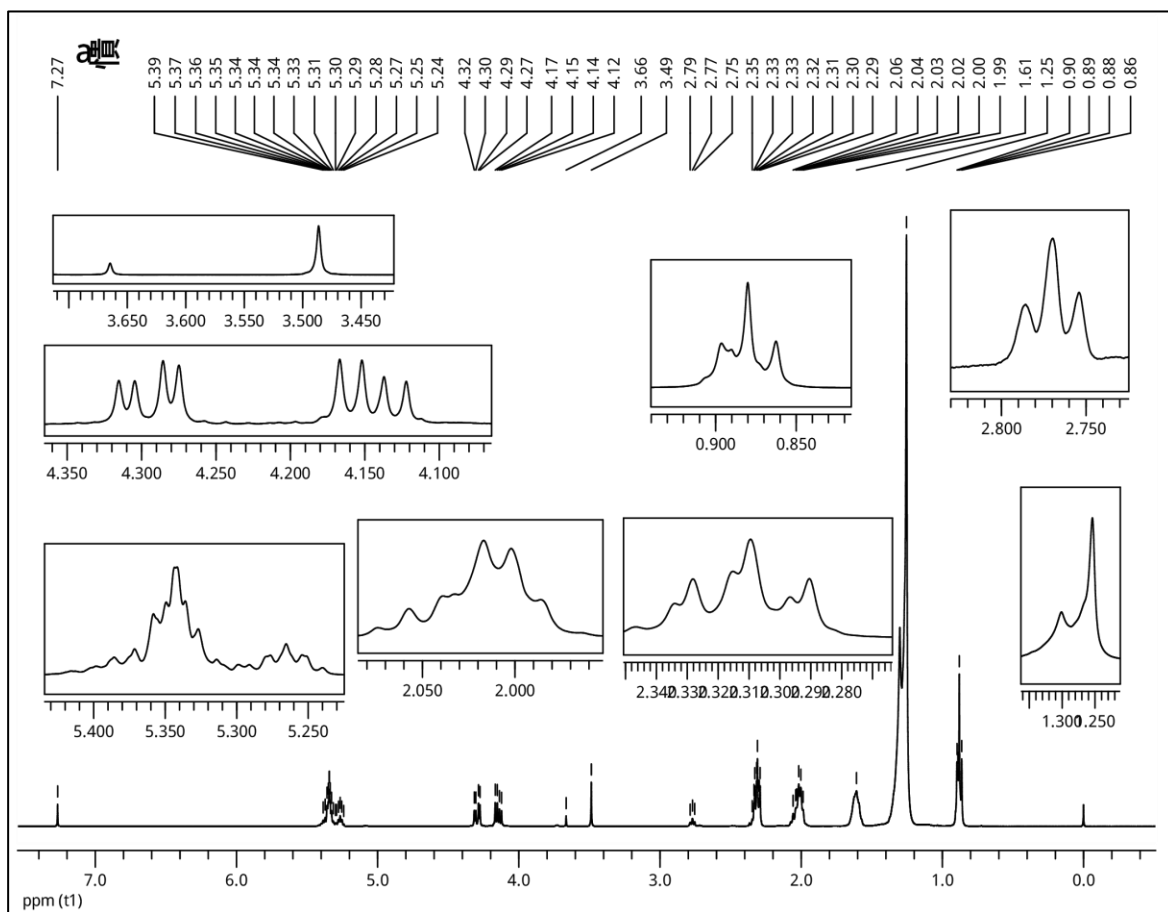
Ácido graso	Aceite de oleína de palma	Aceite de palma
Ácido láurico C12:0	0,4%	0,3%
Ácido mirístico C14:0	1,3%	1,1%
Ácido Palmítico C16:0	40,9	43,5%
Ácido Esteárico C18:0	4,0%	4,3%
Ácido Oleico C18:1	45%	39,8%
Ácido Linoleico C18:2	8,2%	10,2%
Ácido Linolénico C18:3	0,2%	0,3%
Ácido Palmitoleico C16:1	--	0,2%
Ácido araquidónico C20:0	--	0,2%

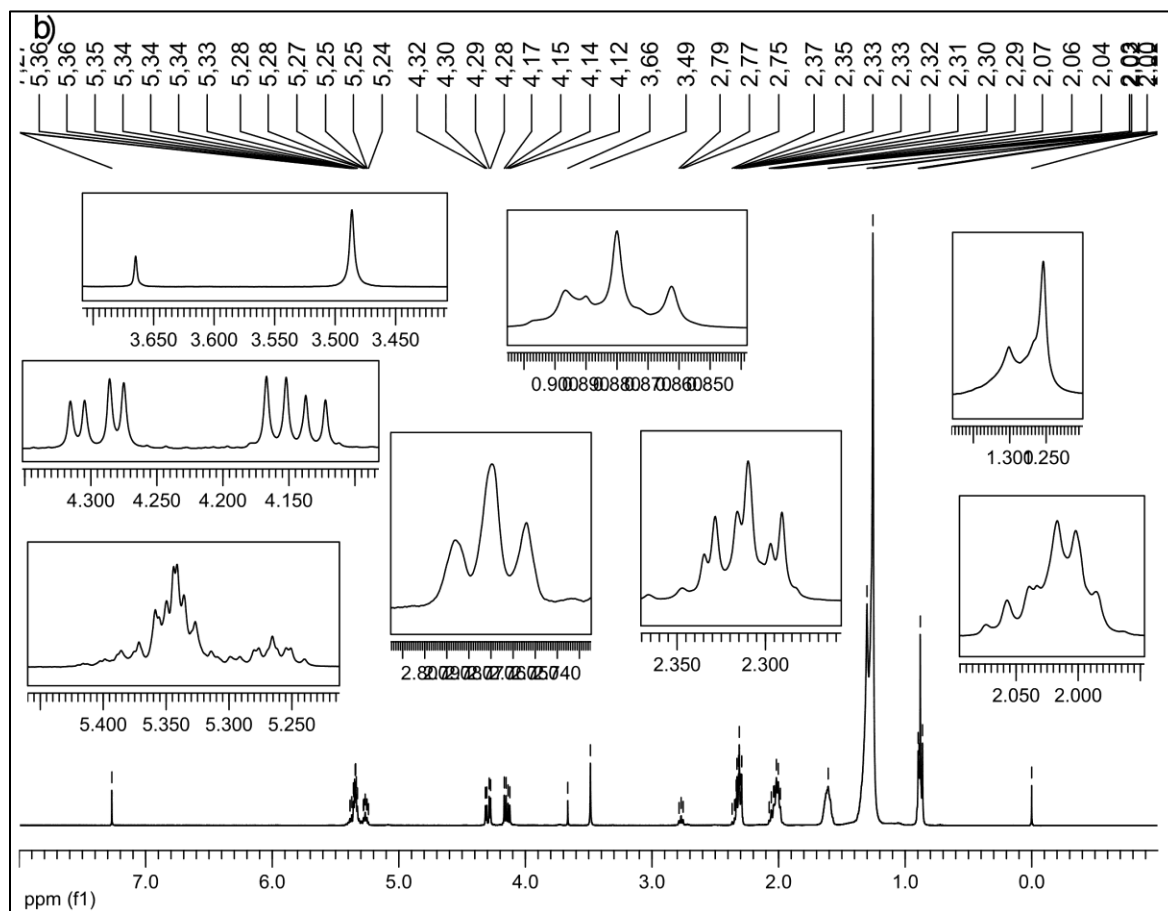
### 3.2 Evaluación de la actividad catalítica de la zirconia sulfatada con y sin paladio

Las señales que aparecen en los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno, RMN  $^1\text{H}$ , de las mezclas de reacciones de transesterificación e isomerización de triglicéridos de oleína de palma realizadas en presencia de zirconias sulfatadas, con y sin paladio, como catalizador (Tabla 3-3) son características de hidrógenos en la estructura de una mezcla de esteres grasos con insaturación en alguna parte del fragmento acilo (señales en 5,24 – 5,40 ppm en la figura 3-2). La prueba de la existencia en esas dos mezclas de una estructura con ramificación la aporta la comparación de las señales que aparecen en los espectros RMN  $^{13}\text{C}$  normal y DEPT 135, editado en fase, que se asignan en la Tabla 3-4 y se muestran en la Figura 3-3. En efecto, la señal en 68,87 ppm en la reacción del catalizador con paladio, y en 68,88 ppm en la reacción del catalizador sin paladio, es la de un carbono metínico unido a oxígeno. Las otras dos señales, en 65,03 ppm y 62,08 ppm (para las dos reacciones) corresponden al carbono metilénico,  $\text{CH}_2$ , del fragmento alcoxi del éster  $\text{RCH}_2\text{-O-}$ . Esto permite inferir que en cada mezcla hay al menos tres distintos esteres, algo que se comprueba por la presencia de tres señales de  $\text{C=O}$  de tipo carboxilato en 172,81 – 173,26 ppm y por la forma de la señal de tripletes de ramas amplias superpuestas, que aparecen en 0,86 – 0,90 ppm en el espectro RMN  $^1\text{H}$  de esas

mezclas, atribuibles a hidrógenos en al menos dos grupos  $\text{CH}_3$  (Fig. 3-2). Las señales en la región de 127,87 – 130,20 ppm en RMN  $^{13}\text{C}$  confirma la existencia de fragmentos insaturados en la estructura de los ésteres en esas mezclas.

**Figura 3-2:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los productos de reacción con a) Zirconia sulfatada con Paladio, b) Zirconia sulfatada sin Paladio



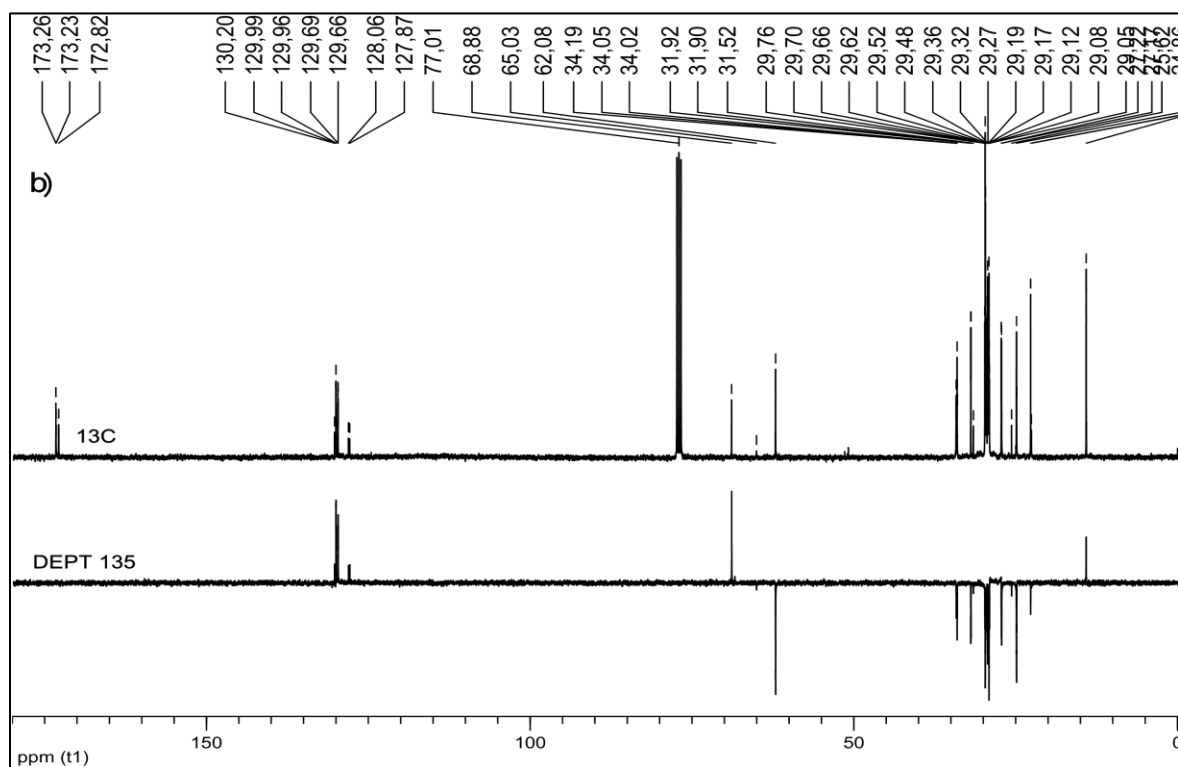


**Tabla 3-3:** Asignación de señales de RMN  $^1\text{H}$  de los productos de la reacción de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas

Asignación más probable	Tipo de señal	Desplazamiento químico de las señales en RMN $^1\text{H}$ asociadas al proceso	
		con Pd	sin Pd
TMS	Singlete	0,0	0,0
$\text{CH}_3^-$ (acilo, alcoxilo)	Multiplete	0,86 – 0,90	0,86 – 0,90
$\text{CH}_2^-$ en cadena alifática	Multiplete	1,25 – 1,30	1,25 – 1,30
$\text{H}_2\text{O}$ e H en $\text{C sp}^3$ a cuatro más uniones del C unido a O o del $\text{C}=\text{O}$	--	1,61	1,61
H en $\text{C sp}^3$ unido a $\text{C}=\text{O}$ y a $\text{CH}_2$ o en $\text{C sp}^3$ a dos o tres uniones del C unido a O	Multiplete	1,99 – 2,07	1,99 – 2,07
	Multiplete	2,29 – 2,37	2,29 – 2,37
	Triplete	2,75 – 2,79	2,75 – 2,79
H en $\text{CH}_3$ unido a O	Singlete	3,49	3,49
	Singlete	3,66	3,66







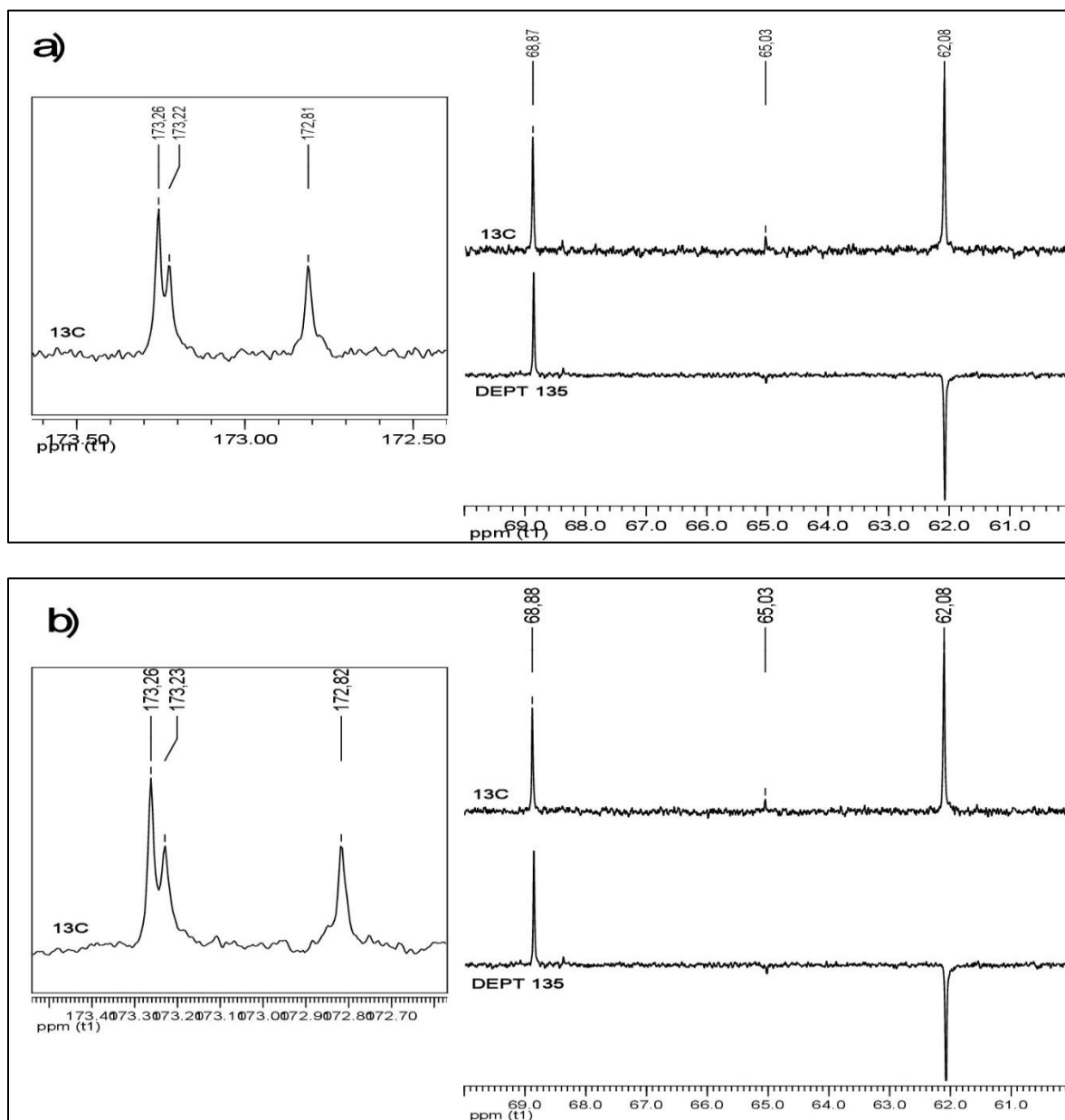
**Tabla 3-4:** Asignación de señales de RMN  $^{13}\text{C}$  y DEPT 135 de los productos de la reacción de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas

Asignación más probable	Tipo de carbono	Desplazamiento químico de las señales en RMN $^1\text{H}$ asociadas al proceso	
		Cat. con Pd	Cat. sin Pd
TMS	$\text{CH}_3$	0,0	0,0
$\text{CH}_3$ - en el extremo del fragmento acilo o alcoxilo	$\text{CH}_3$	14,05	14,05
		14,10	14,10
$\text{CH}_2$ - internos hacia el extremo $\text{CH}_3$ de la cadena acilo alifática	$\text{CH}_2$	22,57	22,57
		22,68	22,68
		25,62	25,62
		27,17-27,21	27,17-27,22
$\text{CH}_2$ - internos en el fragmento acilo	$\text{CH}_2$	29,04-29,19	29,05-29,19
		29,27-29,36	29,27-29,36

		29,47-29,52	29,48-29,52
		29,62-29,76	29,62-29,76
CH <sub>2</sub> - junto a C=O del carboxilato o a tres o más uniones del oxígeno	CH <sub>2</sub>	31,52	31,52
		31,90-31,92	31,90-31,92
CH <sub>2</sub> - a dos uniones después del oxígeno	CH <sub>2</sub>	34,02-34,04	34,02-34,05
		34,19	34,19
CH <sub>2</sub> - unido a oxígeno	CH <sub>2</sub>	62,08	62,08
		65,03	65,03
CH- unido a oxígeno	CH	68,87	68,88
CDCl <sub>3</sub> residual	--	77,00	77,00
=CH- en C sp <sup>2</sup>	CH	127,87	127,87
		128,06	128,06
		129,66-129,68	129,66-129,69
		129,95-130	129,96-129,99
		130,20	130,20
C=O en carboxilato O=C-O-	--	172,81 y 173,22- 173,26	172,82 y 173,23- 173,26

La ampliación de las regiones comprendidas entre 172,4 y 173,6 ppm (C=O en grupos carboxilato) y entre 60 y 70 ppm (CH y CH<sub>2</sub> unidos a oxígeno en el fragmento alcóxido del éster) y la comparación de las señales en esas regiones de los espectros RMN <sup>13</sup>C y DEPT 135 de dos mezclas de reacción en las que se usaron zirconias sulfatadas con y sin paladio como catalizadores (Figura 3-4, a y b, respectivamente) mostraron tres señales de diferente intensidad, que evidencian la presencia de tres especies de tipo éster en distintas concentraciones en cada mezcla: una especie mayoritaria que da sus señales en 62,08 ppm y 173,26 ppm, una de concentración intermedia que da sus señales en 68,87 ppm y 172,81 ppm y otra, minoritaria, que da sus señales en 65,03 ppm y 173,22 ppm. La fase de las señales en la región del espectro RMN <sup>13</sup>C DEPT 135 entre 60 y 70 ppm demostró la existencia en la mezcla de una especie de éster con fragmento alcóxido ramificado y unido al oxígeno por el CH del punto de ramificación, esa especie es la que aparece en concentración intermedia y da las señales en 68,87 ppm y 172,81 ppm.

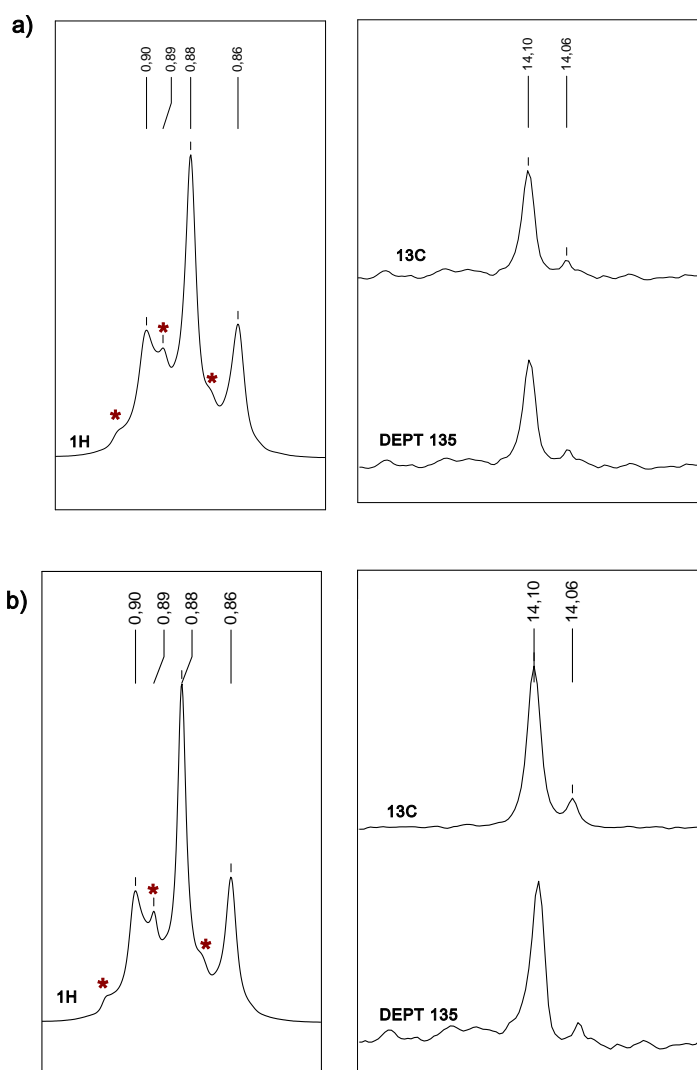
**Figura 3-4:** Ampliación del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  y DEPT 135 que confirma transesterificación y ramificación al utilizar catalizador a) con paladio b) sin paladio



La forma de la señal entre 0,93 – 0,83 ppm, de los espectros RMN  $^1\text{H}$ , (ampliadas en la Figura 3-5) sugiere la superposición de dos triplete, uno centrado en 0,88 ppm (mayoritario) y el otro en 0,89 ppm (minoritario) cuyas ramas son observados como los pequeños hombros resaltados con asteriscos en la figura, que se observan a la derecha de la rama central y a la izquierda de la rama de campo bajo del triplete en 0,88 ppm y las señales entre 14 y 15 ppm en los espectros RMN  $^{13}\text{C}$  y DEPT 135 de las dos mezclas de

la reacción (Figura 3-5) refuerzan la idea de la existencia de una mezcla de ésteres en la que al menos se distinguen, por esa forma y esas señales grupos metilo de una especie mayoritaria (triplete en 0,88 ppm y señal en 14,1 ppm, respectivamente) y otra minoritaria (triplete en 0,89 ppm y señal en 14,05 ppm).

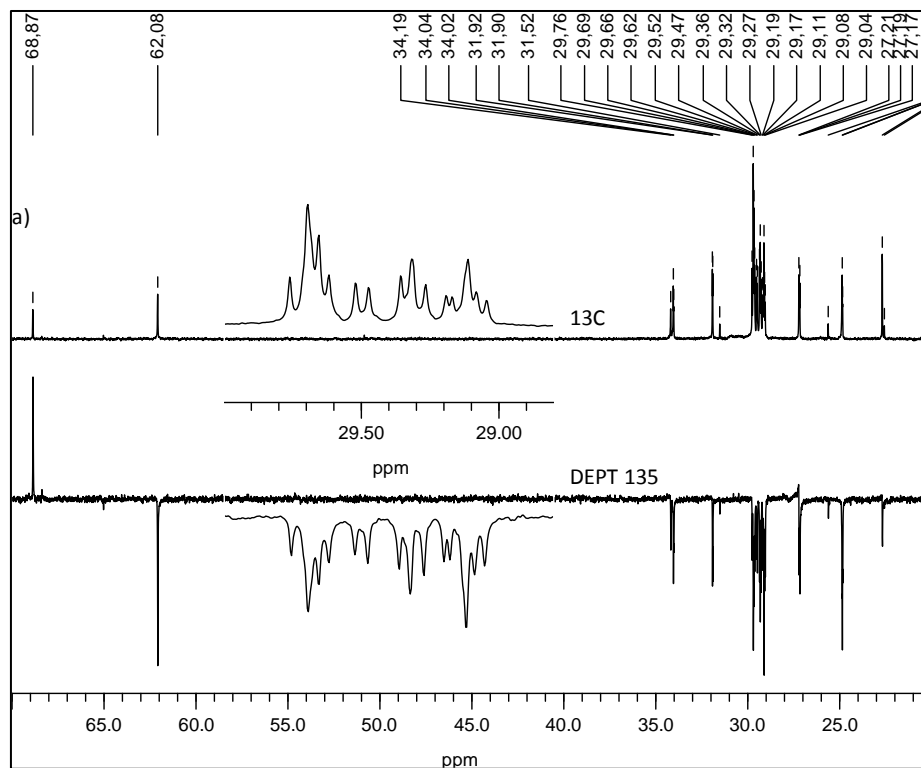
**Figura 3-5:** Ampliaciones de regiones de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  y DEPT 135 que muestran señales de  $\text{CH}_3$  de dos especies diferentes en los productos obtenidos al utilizar catalizador a) con paladio b) sin paladio

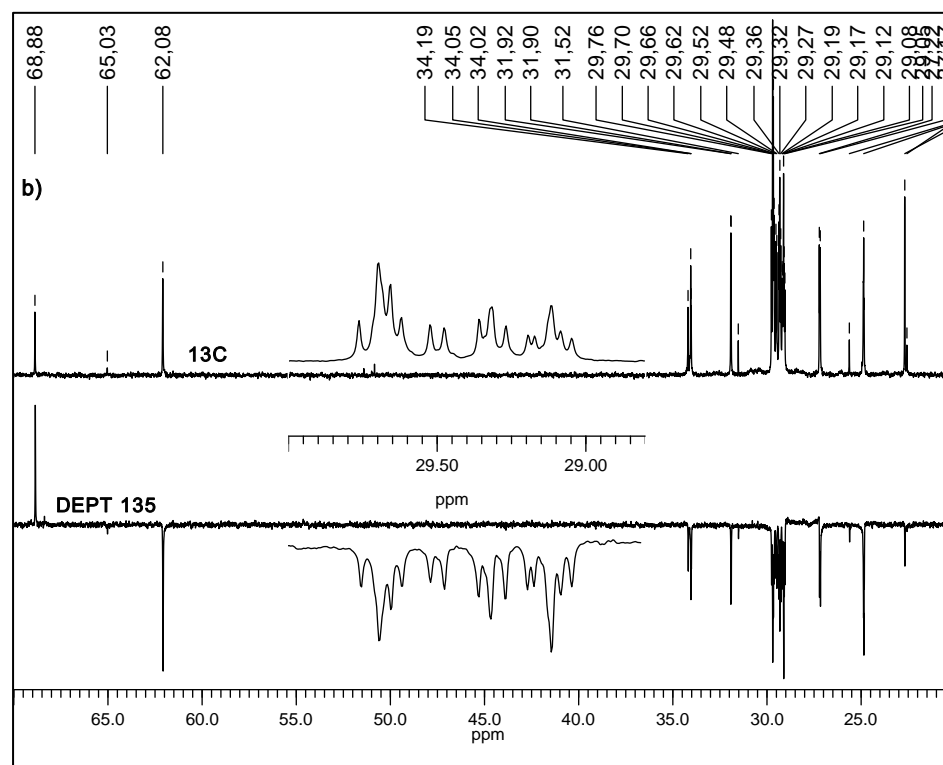


Cabe notar que de todas las señales que aparecen en la región de 70 a 10 ppm de los espectros RMN  $^{13}\text{C}$  DEPT 135 de estas mezclas (Fig. 3-5 y 3-6, en conjunto), las cuales se atribuyen a carbonos  $\text{sp}^3$  en fragmentos alifáticos, la señal de 68,87 ppm es la única

que tiene fase positiva ya que las señales del DEPT 135 con fase positiva que aparecen entre 14 y 15 ppm corresponden a carbonos metílicos.

**Figura 3-6:** Ampliaciones de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  y DEPT 135 de las mezclas de reacción con catalizador a) con paladio b) sin paladio, que muestran la existencia exclusiva de señales de carbonos metilénicos,  $\text{CH}_2$ , en la región de 70,0 a 20,0 ppm





### 3.3 Conclusiones

Las reacciones de transesterificación y ramificación de cadena de los ácidos grasos constituyentes de la oleína de palma, se llevaron a cabo usando zirconias sulfatadas con o sin paladio, como catalizadores, con resultados aceptables y evidencias de la ocurrencia de las reacciones y del logro de la ramificación de la cadena en ambos procesos (con o sin paladio). Particularmente, el análisis por RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  de las mezclas de reacción, en bruto, comprobó la formación de al menos tres especies de ésteres en diferente concentración indeterminada, de las cuales la especie que se halla en concentración intermedia es la que presenta la ramificación en su estructura. Como los dos catalizadores tienen simultáneamente actividad para transesterificar y ramificar, resulta recomendable optimizar un método cromatográfico apropiado para aislar y purificar los productos de estas mezclas de reacción, determinar un rendimiento real en términos de los productos puros y conocer completamente el efecto sobre el rendimiento y la producción de ésteres de alquilo de ácidos grasos ramificados, que ejerce la presencia o la ausencia del paladio en el catalizador.





## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de catalizadores ácidos mesoporosos y se evaluó la posibilidad de que tenga un comportamiento bifuncional, de tal manera que transesterifique y ramifique simultáneamente, con el fin de obtener grupos que generen impedimento estérico dentro de su estructura molecular mediante la ramificación de las estructuras de los triglicéridos.

Para llevar a cabo las reacciones de transesterificación y ramificación de los triglicéridos, se sintetizaron catalizadores de zirconia sulfatada con y sin paladio, teniendo en cuenta condiciones de preparación como temperatura de calcinación, tiempo de calcinación y carga de sulfato, a partir de lo cual se determinó que calcinar entre 400 °C y 650 °C, por 5 h con 1% de sulfato se obtienen materiales catalíticos mesoporosos, con alto porcentaje de fase tetragonal, buena área superficial y acidez. Por otro lado, se logra determinar actividad bifuncional de la zirconia sulfatada para llevar a cabo reacciones de transesterificación y ramificación de cadenas carbonadas simultáneamente.

Mediante el análisis por RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  de las mezclas de reacción, en bruto, comprobó la formación de al menos tres especies de ésteres en diferente concentración indeterminada, de las cuales la especie que se halla en concentración intermedia es la que presenta la ramificación en su estructura. Como los dos catalizadores tienen simultáneamente actividad para transesterificar y ramificar, resulta recomendable optimizar un método cromatográfico apropiado para aislar y purificar los productos de estas mezclas de reacción, determinar un rendimiento real en términos de los productos puros y conocer completamente el efecto sobre el rendimiento y la producción de ésteres de alquilo de ácidos grasos ramificados, que ejerce la presencia o la ausencia del paladio en el catalizador.

## 4.2 Recomendaciones

Evaluar cada una de las propiedades de flujo en frío de los productos de reacción con estos catalizadores, específicamente el punto de nube, punto de fluidez y punto de obstrucción de filtro en frío, y compararlos con el diésel convencional. Estandarizar la técnica de CG-MS para establecer los diferentes productos de transesterificación y ramificación que se producen y de esta manera determinar los rendimientos, selectividades y conversión para evaluar cuantitativamente la actividad catalítica de los catalizadores de zirconia sulfatada con y sin Paladio y evaluar los productos de estas reacciones comparando con los obtenidos por RMN de este trabajo.

## Bibliografía

- [1] A. Song, Xuemin; Sayari, "Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts : Recent Progress," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 38, no. 3, pp. 329–412, 1996.
- [2] B. Srinivasan, R.; Davis, "American Chemical Society Symposium," in *American Chemical Society Symposium*, 1997, p. 147.
- [3] J. M. Dishington, "La Agroindustria de la Palma de Aceite en Colombia," 2013.
- [4] Fedepalma, "Balance económico del sector palmero colombiano en el tercer trimestre de 2014 Desempeño Productivo," vol. 2013, no. Figura 1, pp. 1–6, 2015.
- [5] Fedepalma, "Boletín Estadístico Mensual del Sector Palmero," no. 11, pp. 17–20, 2014.
- [6] "Fedebiocombustibles," 2017. [Online]. Available: [http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar\\_info-titulo-Biodiesel.htm](http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm).
- [7] K. A. Sorate and P. V. Bhale, "Biodiesel properties and automotive system compatibility issues," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 777–798, 2015.
- [8] T. L. Alleman, R. L. McCormick, E. D. Christensen, G. Fioroni, K. Moriarty, and J. Yanowitz, *Biodiesel Handling and Use Guide*, no. November. 2016.
- [9] A. Flórez-Montoya and A. F. Rojas, "Efecto de la proporción de mezclas biodiesel / petrodiesel en el desempeño mecánico-ambiental de motores Effect of biodiesel / petrodiesel blends on the mechanical / environmental performance of engines," *Ing. y Compet.*, vol. 78, no. 2, pp. 63–78, 2009.
- [10] B. R. Moser, "Biodiesel production, properties, and feedstocks," *Vitr. Cell. Dev. Biol. - Plant*, vol. 45, no. 3, pp. 229–266, 2009.
- [11] D. Na-ranong and P. Kitchaiya, "Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during," vol. 122, pp. 287–293, 2014.
- [12] H. Tang, R. C. De Guzman, S. O. Salley, and K. Y. S. Ng, "Formation of insolubles in palm oil-, yellow grease-, and soybean oil-based biodiesel blends after cold

- soaking at 4°C,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 85, no. 12, pp. 1173–1182, 2008.
- [13] V. Plata, P. Gauthier-Maradei, A. R. Romero-Bohórquez, V. Kafarov, and E. Castillo, “Characterization of insoluble material isolated from Colombian palm oil biodiesel,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 74, pp. 6–4, 2015.
- [14] R. O. Dunn, “Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, no. 6, pp. 481–489, 2009.
- [15] A. Kleinová *et al.*, “Cold Flow Properties of Fatty Esters,” *Agric. Conspec. Sci.*, vol. 72, no. 3, p. 177-182--, 2007.
- [16] M. R. Avhad and J. M. Marchetti, “A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 696–718, 2015.
- [17] I. C. Andrade, J. P. Santiago, J. R. Sodr , J. S. Pathiyamattom, and C. A. Guerrero-fajardo, “Biodiesel Production by Enzymatic Catalysis Process Using Two Analytical Ways: Gas Chromatography and Total Glycerol Determination,” vol. 8, pp. 717–726, 2014.
- [18] A. Demirbas, “Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 31, no. 5–6, pp. 466–487, 2005.
- [19] A. P. S. Chouhan and A. K. Sarma, “Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4378–4399, 2011.
- [20] A. Gog, M. Roman, M. To a, C. Paizs, and F. D. Irimie, “Biodiesel production using enzymatic transesterification - Current state and perspectives,” *Renew. Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 10–16, 2012.
- [21] E. F. Aransiola, T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, and D. I. O. Ikhu-Omoregbe, “A review of current technology for biodiesel production: State of the art,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 61, pp. 276–297, 2014.
- [22] H. Kazemian, B. Turowec, M. N. Siddiquee, and S. Rohani, “Biodiesel production using cesium modified mesoporous ordered silica as heterogeneous base catalyst,” *Fuel*, vol. 103, pp. 719–724, 2013.
- [23] M. K. Lam, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, “Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking

- oil) to biodiesel: A review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, no. 4, pp. 500–518, 2010.
- [24] L. Bastida Yañez, Oswaldo; Cornejo Rivera, Carlos Alberto; Cortés Castillo, Zeus; Neri del Castillo, "Microprocesos aplicados a la producción de biodiesel," 2009.
- [25] J.-W. CHEN and W.-T. WU, "Regeneration of Immobilized *Candida antarctica* Lipase for Transesterification," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 95, no. 5, pp. 466–469, 2003.
- [26] W. N. M. Wan Ghazali, R. Mamat, H. H. Masjuki, and G. Najafi, "Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 585–602, 2015.
- [27] Y. Chisti, "Biodiesel from microalgae beats bioethanol," *Trends Biotechnol.*, vol. 26, no. 3, pp. 126–131, 2008.
- [28] S. Mekhilef, S. Siga, and R. Saidur, "A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 4, pp. 1937–1949, 2011.
- [29] O. I. Mba, M.-J. Dumont, and M. Ngadi, "Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review," *Food Biosci.*, vol. 10, pp. 26–41, 2015.
- [30] M. H. Mosarof *et al.*, "Implementation of palm biodiesel based on economic aspects, performance, emission, and wear characteristics," *Energy Convers. Manag.*, vol. 105, pp. 617–629, 2015.
- [31] L. Melado H, "Modelo de Cultivo de Palma Aceitera," p. 184, 2008.
- [32] T. Issariyakul and A. K. Dalai, "Biodiesel from vegetable oils," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 446–471, 2014.
- [33] G. Knothe, "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 10, pp. 1059–1070, 2005.
- [34] S. Pinzi, L. M. Gandía, G. Arzamendi, J. J. Ruiz, and M. P. Dorado, "Influence of vegetable oils fatty acid composition on reaction temperature and glycerides conversion to biodiesel during transesterification," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 1044–1050, 2011.
- [35] P. Verma, M. P. Sharma, and G. Dwivedi, "Investigation of Metals and Antioxidants on Stability Characteristics of Biodiesel," *Mater. Today Proc.*, vol. 2, no. 4–5, pp. 3196–3202, 2015.
- [36] Z. Jurac and V. Zlatar, "Optimization of raw material mixtures in the production of biodiesel from vegetable and used frying oils regarding quality requirements in terms of cold flow properties," *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 108–113, 2013.
- [37] L. Cao, J. Wang, K. Liu, and S. Han, "Ethyl acetoacetate: A potential bio-based

- diluent for improving the cold flow properties of biodiesel from waste cooking oil,” *Appl. Energy*, vol. 114, pp. 18–21, 2014.
- [38] L. Cao, J. Wang, C. Liu, Y. Chen, K. Liu, and S. Han, “Ethylene vinyl acetate copolymer: A bio-based cold flow improver for waste cooking oil derived biodiesel blends,” *Appl. Energy*, vol. 132, pp. 163–167, 2014.
- [39] P. Verma and V. Singh, “Assessment of Diesel Engine Performance Using Cotton Seed Biodiesel,” *Integr. Res. Adv.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–4, 2014.
- [40] “American Standard Testing Materials. ASTM D2500-11 Test Method for Cloud Point of Petroleum Products. Annual Book of ASTM standards. West Conshohocken, PA,” *Am. Stand. Test. Mater.*, vol. 5, no. 1, 2011.
- [41] G. Dwivedi and M. P. Sharma, “Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 650–656, 2014.
- [42] G. Dwivedi and M. P. Sharma, “Cold flow behaviour of biodiesel-A review,” *Int. J. Renew. Energy Res.*, vol. 3, no. 4, pp. 827–836, 2013.
- [43] “ASTM D97-12 Standard test method for pour point of petroleum products. West Conshohocken: s.n.” 2012.
- [44] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, and M. Natarajan, “Review of biodiesel composition, properties, and specifications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 143–169, 2012.
- [45] P. C. Smith, Y. Ngothai, Q. Dzuy Nguyen, and B. K. O’Neill, “Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences,” *Renew. Energy*, vol. 35, no. 6, pp. 1145–1151, 2010.
- [46] G. Liu, “Development of low-temperature properties on biodiesel fuel: a review,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 39, pp. 1295–1310, 2015.
- [47] P. Benjumea, J. Agudelo, and A. Agudelo, “Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends,” *Fuel*, vol. 87, no. 10–11, pp. 2069–2075, 2008.
- [48] R. S. V. Rodrigues, J.A.; Cardoso, F.P.; Lachter, E.R.; Estevão, L.R.M.; Lima, E.; Nascimento, “Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, no. 4, pp. 353–357, 2006.
- [49] G. Knothe and R. O. Dunn, “A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 86, no. 9, pp. 843–856, 2009.
- [50] A. Anwar and A. Garforth, “Challenges and opportunities of enhancing cold flow

- properties of biodiesel via heterogeneous catalysis,” *Fuel*, vol. 173, pp. 189–208, 2016.
- [51] F. Gunstone, “The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses,” 2009. [Online]. Available: <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-1405150025.html>.
- [52] H. Imahara, E. Minami, and S. Saka, “Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition,” *Fuel*, vol. 85, no. 12–13, pp. 1666–1670, 2006.
- [53] R. D. Lanjekar and D. Deshmukh, “A review of the effect of the composition of biodiesel on NO<sub>x</sub> emission, oxidative stability and cold flow properties,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 54, no. x, pp. 1401–1411, 2016.
- [54] M. Serrano, R. Oliveros, M. Sánchez, A. Moraschini, M. Martínez, and J. Aracil, “Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties : Oxidative stability and cold flow properties,” *Energy*, vol. 65, pp. 109–115, 2014.
- [55] B. R. Moser, “Impact of fatty ester composition on low temperature properties of biodiesel-petroleum diesel blends,” *Fuel*, vol. 115, no. July, pp. 500–506, 2014.
- [56] R. O. Dunn, H. L. Ngo, and M. J. Haas, “Branched-chain fatty acid methyl esters as cold flow improvers for biodiesel,” *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists’ Society*, vol. 92, no. 6, pp. 853–869, 2015.
- [57] T. Sahlabji, H. Wichmann, H. Dieckmann, P. Jopke, and M. Bahadir, “Chemical aspects of fractional crystallization of fatty acid methyl esters produced from waste fats,” *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 35, no. 4, pp. 323–328, 2007.
- [58] R. . Dunn, “Effect of winterization on fuel properties of methyl soyate,” in *3rd Commercialization Biodiesel Conference: Producing a Quality Fuel*, 1997, pp. 164–186.
- [59] R. O. Dunn and B. R. Moser, “Cold weather properties and performance of biodiesel,” in *The biodiesel handbook. 2nd ed.*, 2015, pp. 147–204.
- [60] J. Fabian and S. Cantor, “ESTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS ISOMERIZADOS COMO ADITIVOS PARA EL MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES DE FLUJO EN FRIO DEL BIODIESEL,” Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [61] A. Sarin, R. Arora, N. P. Singh, R. Sarin, R. K. Malhotra, and K. Kundu, “Effect of blends of Palm-Jatropha-Pongamia biodiesels on cloud point and pour point,”

- Energy*, vol. 34, no. 11, pp. 2016–2021, 2009.
- [62] B. R. Moser, “Influence of Blending Canola , Palm , Soybean , and Sunflower Oil Methyl Esters on Fuel Properties of Biodiesel Influence of Blending Canola , Palm , Soybean , and Sunflower Oil Methyl Esters on Fuel Properties of Biodiesel,” *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 10, pp. 4301–4306, 2008.
- [63] P. Lv, Y. Cheng, L. Yang, Z. Yuan, H. Li, and W. Luo, “Improving the low temperature flow properties of palm oil biodiesel: Addition of cold flow improver,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 110, pp. 61–64, 2013.
- [64] C. Echim, J. Maes, and W. De Greyt, “Improvement of cold filter plugging point of biodiesel from alternative feedstocks,” *Fuel*, vol. 93, pp. 642–648, 2012.
- [65] P. V. Bhale, N. V. Deshpande, and S. B. Thombre, “Improving the low temperature properties of biodiesel fuel,” *Renew. Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 794–800, 2009.
- [66] H. L. Ngo, R. O. Dunn, and E. Hoh, “C18-unsaturated branched-chain fatty acid isomers: Characterization and physical properties,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 115, no. 6, pp. 676–683, 2013.
- [67] H. L. Ngo, R. O. Dunn, B. Sharma, and T. A. Foglia, “Synthesis and physical properties of isostearic acids and their esters,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 113, no. 2, pp. 180–188, 2011.
- [68] M. H. Bocanegra-Bernal, S. D. D. la Torre, E. C. Scher, A. B. L. Herhold, and A. P. Alivisatos, “Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics,” *J. Mater. Sci*, vol. 37, pp. 4947–4971, 2002.
- [69] A. Clearfield and P. A. Vaughan, “The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate,” *Acta Crystallogr.*, vol. 9, no. 7, pp. 555–558, 1956.
- [70] H. Davis, “Effect of pH on Crystal Phase of ZrO<sub>2</sub> Precipitated from Solution and Calcined at 600 C,” *Commun. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 8, p. 168, 1984.
- [71] R. Srinivasan and B. H. Davis, “Influence of zirconium salt precursors on the crystal structures of zirconia,” *Catal. Letters*, vol. 14, no. 2, pp. 165–170, 1992.
- [72] B. E. Yoldas, “Zirconium oxides formed by hydrolytic condensation of alkoxides and parameters that affect their morphology,” *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 3, pp. 1080–1086, 1986.
- [73] B. E. Yoldas, “MODIFICATION OF POLYMER-GEL STRUCTURES,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 63, pp. 145–154, 1984.



- [74] A. Clearfield, "Crystalline Hydrous Zirconia," *Inorg. Chem. Inorg. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 146–148, 1964.
- [75] R. G. Hall, M.B.; Nester, "A Zirconium Concentrated-Arc Infrared Source for Infrared Spectroscopy," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 42, no. 4, pp. 257–258, 1952.
- [76] I. Navias, "Ceramic dielectric material and method of making," 2515790, 1950.
- [77] M. W. Finnis, a T. Paxton, M. Methfessel, and M. van Schilfgaarde, "Crystal structures of zirconia from first principles and self-consistent tight binding," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 23, pp. 5149–5152, 1998.
- [78] J. D. McCullough and K. N. Trueblood, "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic  $ZrO_2$ )," *Acta Crystallogr.*, vol. 12, no. 7, pp. 507–511, 1959.
- [79] D. K. Smith and W. Newkirk, "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic  $ZrO_2$ ) and its relation to the polymorphism of  $ZrO_2$ ," *Acta Crystallogr.*, vol. 18, no. 6, pp. 983–991, 1965.
- [80] G. Teufer, "The crystal structure of tetragonal  $ZrO_2$ ," *Acta Crystallogr.*, vol. 15, p. 1187, 1962.
- [81] G. M. Wolten, "Solid Phase Transitions in the  $UO_2$ - $ZrO_2$  System," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 18, pp. 4772–4775, Sep. 1958.
- [82] J. S. Hong, S. D. De La Torre, L. Gao, K. Miyamoto, and H. Miyamoto, "Synthesis and Mechanical Properties of  $ZrO_2/Al_2O_3$  Composites Prepared by Spark Plasma Sintering," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, no. 15, pp. 1313–1315, 1998.
- [83] R. C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, vol. 69, no. 4, pp. 1238–1243, Apr. 1965.
- [84] R. C. Garvie, "Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals," *J. Phys. Chem.*, vol. 82, no. 2, pp. 218–224, Jan. 1978.
- [85] Y. MURASE and E. KATO, "Role of Water Vapor in Crystallite Growth and Tetragonal-Monoclinic Phase Transformation of  $ZrO_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, no. 3, pp. 196–200, 1983.
- [86] H. Goldschmidt, "Advances in X-ray Analysis.," *Advances*. p. 19, 1962.
- [87] P. E. D. MORGAN, "Synthesis of 6-nm Ultrafine Monoclinic Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 10, p. C-204-C-204, Oct. 1984.
- [88] C. J. Normair, P. A. Goulding, and I. McAlpine, "Role of anions in the surface area stabilisation of zirconia," *Catal. Today*, vol. 20, no. 2, pp. 313–321, 1994.
- [89] C. J. Norman, P. A. Goulding, and P. J. Moles, "3.4 The Role of Sulphate in the

- Stabilisation of Zirconia,” in *Acid-Base Catalysis II*, vol. 90, no. Supplement C, H. Hattori, M. Misono, and Y. B. T.-S. in S. S. and C. Ono, Eds. Elsevier, 1994, pp. 269–272.
- [90] B. H. Davis, R. A. Keogh, and R. Srinivasan, “Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion catalyst,” *Catal. Today*, vol. 20, no. 2, pp. 219–256, 1994.
- [91] R. Srinivasan, R. De Angelis, and B. H. Davis, “Factors influencing the stability of the tetragonal form of zirconia,” *J. Mater. Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 583–588, 1986.
- [92] R. Srinivasan, M. B. Harris, S. F. Simpson, R. J. De Angelis, and B. H. Davis, “Zirconium oxide crystal phase: The role of the pH and time to attain the final pH for precipitation of the hydrous oxide,” *J. Mater. Res.*, vol. 3, no. 4, pp. 787–797, 1988.
- [93] J. LI VAGE, K. DOI, and C. MAZIERES, “Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 51, no. 6, pp. 349–353, Jun. 1968.
- [94] M. J. Torralvo, M. A. Alario, and J. Soria, “Crystallization behavior of zirconium oxide gels,” *J. Catal.*, vol. 86, no. 2, pp. 473–476, 1984.
- [95] M. A. Blesa, A. J. G. Maroto, S. I. Passaggio, N. E. Figliolia, and G. Rigotti, “Hydrous zirconium dioxide: interfacial properties, the formation of monodisperse spherical particles, and its crystallization at high temperatures,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 12, pp. 4601–4609, 1985.
- [96] G. D. Yadav and J. J. Nair, “Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–48, 1999.
- [97] M. Hino and K. Arata, “Synthesis of a highly active superacid of platinum-supported zirconia for reaction of butane,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 7, pp. 789–790, 1995.
- [98] R. J. Gillespie and T. E. Peel, “Superacid Systems,” vol. Volume 9, V. G. B. T.-A. in P. O. Chemistry, Ed. Academic Press, 1971, pp. 1–24.
- [99] A. Corma, “Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 559–614, May 1995.
- [100] M. Hino, S. Kobayashi, and K. Arata, “Solid catalyst treated with anion. 2. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion. Solid superacid catalyst,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, no. 21, pp. 6439–6441, Oct. 1979.
- [101] M. Bensitel, O. Saur, J. C. Lavalley, and G. Mabilon, “Acidity of zirconium oxide and

- sulfated ZrO<sub>2</sub> samples," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 3, pp. 249–258, Jun. 1987.
- [102] E. Ward, D.; Ko, "Ward," *J. Catal.*, vol. 18, p. 150, 1994.
- [103] B. Aiken, W. P. Hsu, and E. Matijević, "Preparation and properties of uniform mixed and coated colloidal particles," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 3, pp. 1886–1894, 1990.
- [104] R. Srinivasan, D. Taulbee, and B. H. Davis, "The effect of sulfate on the crystal structure of zirconia," *Catal. Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 1991.
- [105] T. Yamaguchi, T. Jin, and K. Tanabe, "Structure of acid sites on sulfur-promoted iron oxide," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 14, pp. 3148–3152, Jul. 1986.
- [106] G. Morterra, C.; Cerrato, G.; Pinna, F.; Signoretto, M. and Strukul, "On the acid catalyzed isomerization of light paraffins over a ZrO<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> system," *J. Catal.*, vol. 149, pp. 181–188, 1994.
- [107] A. Clearfield, G. P. D. Serrette, and A. H. Khazi-Syed, "Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia," *Catal. Today*, vol. 20, no. 2, pp. 295–312, Jun. 1994.
- [108] T. L. A. Vesteghrni, H.; Jaccon, "Lecomte," *Rev. Phys. Appl.*, vol. 24, p. 4, 1989.
- [109] F. Babou, G. Coudurier, and J. C. Vedrine, "Acidic Properties of Sulfated Zirconia: An Infrared Spectroscopic Study," *J. Catal.*, vol. 152, no. 2, pp. 341–349, Apr. 1995.
- [110] R. L. White, E. C. Sikabwe, M. A. Coelho, and D. E. Resasco, "Potential Role of Penta-Coordinated Sulfur in the Acid Site Structure of Sulfated Zirconia," *J. Catal.*, vol. 157, no. 2, pp. 755–758, Dec. 1995.
- [111] K. Arata, "Solid Superacids," vol. Volume 37, H. P. and P. B. W. B. T.-A. in C. D.D. Eley, Ed. Academic Press, 1990, pp. 165–211.
- [112] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, "Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 4, pp. 1146–1147, Feb. 1982.
- [113] D. R. Milburn, K. Saito, R. A. Keogh, and B. H. Davis, "Sulfated zirconia: attempt to use n-butylamine to measure acidity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 215, no. 1–2, pp. 191–197, Jul. 2001.
- [114] L. M. Kustov, V. B. Kazansky, F. Figueras, and D. Tichit, "Investigation of the Acidic Properties of ZrO<sub>2</sub> Modified by SO<sub>2</sub>-4 Anions," *J. Catal.*, vol. 150, no. 1, pp. 143–149, 1994.
- [115] M. M. Kozo Tanabe Yoshio Ono and Hideshi Hattori BT - Studies in Surface Science and Catalysis, Ed., "2 Determination of Acidic and Basic Properties on Solid Surfaces," *New Solid Acids and Bases Their Catalytic Properties*, vol. Volume 51.

- Elsevier, pp. 5–25, 1989.
- [116] H. Knözinger, H. Krietenbrink, and P. Ratnasamy, “2,6-disubstituted pyridines as probe molecules for surface acid sites—An infrared spectroscopic study,” *J. Catal.*, vol. 48, no. 1–3, pp. 436–439, Jun. 1977.
- [117] J. Karge, H.; Schweckendied, “Fifth International Symposium on,” in *Fifth International Symposium on Heterogeneous Catalysis*, 1983, p. 429.
- [118] A. Corma, V. Fornés, M. I. Juan-Rajadell, and J. M. L. Nieto, “Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> superacid catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 151–163, Sep. 1994.
- [119] C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, and M. Signoretto, “Crystal Phase, Spectral Features, and Catalytic Activity of Sulfate-Doped Zirconia Systems,” *J. Catal.*, vol. 157, no. 1, pp. 109–123, Nov. 1995.
- [120] C. Guo, S. Yao, J. Cao, and Z. Qian, “Alkylation of isobutane with butenes over solid superacids, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 107, no. 2, pp. 229–238, Jan. 1994.
- [121] M. Hino and K. Arata, “Synthesis of solid superacid catalyst with acid strength of H<sub>0</sub>[less-than-or-eq]-16.04,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 18, pp. 851–852, 1980.
- [122] V. Adeeva *et al.*, “Acid Sites in Sulfated and Metal-Promoted Zirconium Dioxide Catalysts,” *J. Catal.*, vol. 151, no. 2, pp. 364–372, Feb. 1995.
- [123] M. Deeba and W. K. Hall, “The measurement of catalyst acidity: I. Titration measurements,” *J. Catal.*, vol. 60, no. 3, pp. 417–429, Dec. 1979.
- [124] J. Olah, G.; Prakash, G; Sommer, *Superacid chemistry*. 2009.
- [125] F. Babou, B. Bigot, and P. Sautet, “The superacidity of sulfated zirconia: an ab-initio quantum mechanical study,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 44, pp. 11501–11509, Nov. 1993.
- [126] F. Babou, B. Bigot, G. Coudurier, P. Sautet, and J. C. Védrine, “4.23 Sulfated Zirconia for n-Butane Isomerization Experimental and Theoretical Approaches,” in *Acid-Base Catalysis II Proceedings of the International Symposium on Acid-Base Catalysis II*, vol. Volume 90, M. M. and Y. O. B. T.-S. in S. S. and C. Hideshi Hattori, Ed. Elsevier, 1994, pp. 519–529.
- [127] T. Yamaguchi, K. Tanabe, and Y. C. Kung, “Preparation and characterization of ZrO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-promoted ZrO<sub>2</sub>,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 1, pp. 67–77, Jan.

1987.

- [128] A. Patel, V. Brahmkhatri, and N. Singh, "Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia," *Renewable Energy*, vol. 51, pp. 227–233, 2013.
- [129] P. A. Zunta Raia, R. Sabino da Silva, L.; Parmegiani Marcucci, S.M.; Arroyo, "Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia," *J. Neurosci.*, pp. 1–10, 2006.
- [130] M. P. Jain, S; Sharma, "Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil," *JRenewable Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, pp. 463–490, 2010.
- [131] R. Sarin, M. Sharma, S. Sinharay, and R. K. Malhotra, "Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia," *Fuel*, vol. 86, no. 10–11, pp. 1365–1371, 2007.
- [132] L. P. Ramos, F. R. Da Silva, A. S. Mangrich, and C. S. Cordeiro, "Tecnologias de produção de biodiesel," *Rev. Virtual Quim.*, vol. 3, no. 5, pp. 385–405, 2011.
- [133] G. Shi, F. Yu, Y. Wang, D. Pan, H. Wang, and R. Li, "A novel one-pot synthesis of tetragonal sulfated zirconia catalyst with high activity for biodiesel production from the transesterification of soybean oil," *Renew. Energy*, vol. 92, pp. 22–29, 2016.
- [134] X. Sang *et al.*, "Influence of synthetic parameters on structural and catalytic properties of sulfated zirconia nanoparticles prepared by employing sulfate-containing anion surfactants via one-step route," *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 590–595, 2014.
- [135] C. M. Garcia, S. Teixeira, L. L. Marciniuk, and U. Schuchardt, "Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 14, pp. 6608–6613, 2008.
- [136] L. Parra Vargas, "Evaluación catalítica de la circonia sulfonada en la transesterificación del triglicéridos presentes en el aceite de palma africana," 2012.
- [137] A. Petchmala *et al.*, "Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts," *Fuel*, vol. 89, no. 9, pp. 2387–2392, 2010.
- [138] N. Laosiripojana, W. Kiatkittipong, W. Sutthisripok, and S. Assabumrungrat, "Synthesis of methyl esters from relevant palm products in near-critical methanol with modified-zirconia catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 21, pp. 8416–8423, 2010.
- [139] J. Kansedo and K. T. Lee, "Transesterification of palm oil and crude sea mango (*Cerbera odollam*) oil: The active role of simplified sulfated zirconia catalyst,"

- Biomass and Bioenergy*, vol. 40, pp. 96–104, 2012.
- [140] J. M. Parera, “Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion,” *Catal. Today*, vol. 15, no. 3–4, pp. 481–490, 1992.
- [141] F. S. Sun, Y.; Ma, S.; Du, Y.; Yuan, L.; Wang, S.; Yang, J.; Deng, F.; Xiao, “Solvent-Free Preparation of Nanosized Sulfated Zirconia with Bronsted Acidic Sites from a Simple Calcination.” *The Journal of Physical Chemistry A*, pp. 2567–2572, 2005.
- [142] W. Xie, X. Huang, and H. Li, “Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 4, pp. 936–939, 2007.
- [143] D. Yujaroen, M. Goto, M. Sasaki, and A. Shotipruk, “Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity,” *Fuel*, vol. 88, no. 10, pp. 2011–2016, 2009.
- [144] A. S. Khder, E. A. El-Sharkawy, S. A. El-Hakam, and A. I. Ahmed, “Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst,” *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 5, pp. 769–777, 2008.
- [145] M. K. Lam and K. T. Lee, “Accelerating transesterification reaction with biodiesel as co-solvent: A case study for solid acid sulfated tin oxide catalyst,” *Fuel*, vol. 89, no. 12, pp. 3866–3870, 2010.
- [146] G. Chen, C. Guo, H. Qiao, M. Ye, X. Qiu, and C. Yue, “Well-dispersed sulfated zirconia nanoparticles as high-efficiency catalysts for the synthesis of bis (indolyl) methanes and biodiesel,” *Catal. Commun.*, vol. 41, pp. 70–74, 2013.
- [147] E. Ghedini, M. Signoretto, F. Pinna, G. Cerrato, and C. Morterra, “Gas and liquid phase reactions on MCM-41/SZ catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, no. 1–2, pp. 24–33, 2006.
- [148] O. V. Ivanov, A.V.; Vasina, T.V.; Masloboishchikova, “Isomerization of n-alkanes on Pt/WO<sub>3</sub>–SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> systems,” vol. 73, pp. 95–103, 2000.
- [149] J. M. Vera, Carlos R.; Pieck, Carlos L.; Shimizu, Kiyoyuki; Parera, “Tetragonal structure, anionic vacancies and catalytic activity of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for n-butane isomerization.pdf.” *Applied Catalysis A: General*, pp. 137–151, 2002.
- [150] C. Morterra, G. Cerrato, G. Meligrana, M. Signoretto, F. Pinna, and G. Strukul, “Catalytic activity and some related spectral features of yttria-stabilised cubic sulfated zirconia,” *Catal. Letters*, vol. 73, no. 2–4, pp. 113–119, 2001.
- [151] N. A. Comelli, E. N. Ponzi, and M. I. Ponzi, “alfa Pinene isomerization to camphene:

- Effect of thermal treatment on sulfated zirconia," *Chem. Eng. J.*, vol. 117, no. 2, pp. 93–99, 2006.
- [152] L. M. Alemán Vasquez, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES TIPO MoOxCy Y Pt/WOx/ZrO<sub>2</sub> Y SU EVALUACION EN LA ISOMERIZACION DE ALCANOS DE 7 Y 8 ATOMOS DE CARBONO," UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE HIDALGO, 2005.
- [153] M. Lutecki and C. Breitung, "Improvement of the catalytic isomerization performance for sulfated zirconias by use of templating techniques," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 352, no. 1–2, pp. 171–178, 2009.
- [154] N. Tangchupong, W. Khaodee, B. Jongsomjit, N. Laosiripojana, P. Praserttham, and S. Assabumrungrat, "Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 1, pp. 121–126, 2010.
- [155] M. Busto *et al.*, "Influence of hydrothermal aging on the catalytic activity of sulfated zirconia," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 348, no. 2, pp. 173–182, 2008.
- [156] S. A. Popova, I. Y. Chukicheva, A. V. Kutchin, A. L. Tarasov, and L. M. Kustov, "Sulfated Zirconia-catalyzed Alkylation of Phenol with Camphene and Isomerization of n-butane," *Mendeleev Commun.*, vol. 24, no. 2, pp. 98–99, 2014.
- [157] H. Matsushashi, H. Shibata, H. Nakamura, and K. Arata, "Skeletal isomerization mechanism of alkanes over solid superacid of sulfated zirconia," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 187, no. 1, pp. 99–106, 1999.
- [158] M. Y. Smirnova, A. V. Toktarev, A. B. Ayupov, and G. V. Echevsky, "Sulfated alumina and zirconia in isobutane/butene alkylation and n-pentane isomerization: Catalysis, acidity, and surface sulfate species," *Catal. Today*, vol. 152, no. 1–4, pp. 17–23, 2010.
- [159] B. C. Hsu, C.Y.; Heimbuch, C.R.; Armes, C.T.; Gates, "A Highly Active Solid Superacid Catalyst for n-Butane Isomerization: a Sulfated Oxide Containing Iron, Manganese and Zirconium," *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*, vol. 2, no. 0, pp. 1645–1646, 1992.
- [160] O. B. Belskaya *et al.*, "Investigation of active metal species formation in Pd-promoted sulfated zirconia isomerization catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 387, no. 1–2, pp. 5–12, 2010.
- [161] C. Morterra, G. Cerrato, V. Bolis, S. Di Ciero, and M. Signoretto, "On the strength of

- Lewis- and Brønsted-acid sites at the surface of sulfated zirconia catalysts,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, no. 6, pp. 1179–1184, 1997.
- [162] C. Nascimento, P.; Akratopoulou, C.; Oszagyan, M.; Coudurier, G.; Travers, C.; Joly, J F and Vedrine, “ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> 2- CATALYSTS. NATURE AND STABILITY OF ACID SITES RESPONSIBLE FOR n-BUTANE ISOMERIZATION,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 75, pp. 1185–1197, 1993.
- [163] M. T. Sandoval Flores, G.; Silva Rodrigo, R.; Dominguez Esquivel, J.M.; Ramirez, “CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES ACIDAS DE CIRCONIA SULFONADA (ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>),” *Rev. Mex. Ing. Quim.*, vol. 3, pp. 177–180, 2004.
- [164] V. G. Deshmene and Y. G. Adewuyi, “Mesoporous nanocrystalline sulfated zirconia synthesis and its application for FFA esterification in oils,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 462–463, no. 50, pp. 196–206, 2013.
- [165] K. T. Jung and A. T. Bell, “The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 163, no. 1–2, pp. 27–42, 2000.
- [166] E. I. Ward, David A.; Ko, “One-step synthesis and caracterización of zirconia sulfate aerogels as solid superacids.pdf,” *J. Catal.*, vol. 150, pp. 18–33, 1994.
- [167] K. Saravanan, B. Tyagi, R. S. Shukla, and H. C. Bajaj, “Applied Catalysis B : Environmental Esterification of palmitic acid with methanol over template-assisted mesoporous sulfated zirconia solid acid catalyst,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 172–173, pp. 108–115, 2016.
- [168] V. Morterra, C.; Cerrato, G.; Emanuel, C.; Bolis, “On the surface acidity of some sulfate doped ZrO<sub>2</sub> catalysis.pdf,” *J. Catal.*, vol. 142, pp. 349–367, 1993.
- [169] L. F. Chen, G. Coudurier, J. Joly, and J. Vadrine, “Superacid and Catalytic Properties of Sulfated Zirconia,” *Journal of Catalysis*, vol. 143, no. 2. pp. 616–626, 1993.
- [170] G. D. Yadav and J. J. Nair, “Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–48, 1999.
- [171] C. Morterra, G. Cerrato, and M. Signoreto, “On the role of the calcination step in the preparation of active (superacid) sulfated zirconia catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 41, no. 1–2, pp. 101–109, 1996.
- [172] B. Banerjee, S. Bhunia, and A. Bhaumik, “Self-assembled sulfated zirconia nanocrystals with mesoscopic void space synthesized via ionic liquid as a porogen



- and its catalytic activity for the synthesis of biodiesels," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 502, pp. 380–387, 2015.
- [173] J. Kansedo and K. T. Lee, "Transesterification of palm oil and crude sea mango (*Cerbera odollam*) oil: The active role of simplified sulfated zirconia catalyst," *Biomass and Bioenergy*, vol. 40, pp. 96–104, 2012.
- [174] M. Boronat, P. Viruela, and A. Corma, "Theoretical Study on the Mechanism of the Superacid-Catalyzed Unimolecular Isomerization of *n*-Butane and 1-Butene," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 2, pp. 633–637, 1996.
- [175] K. Ebitani, J. Konishi, and H. Hattori, "Skeletal isomerization of hydrocarbons over zirconium oxide promoted by Platinum and Sulfate Ion," *J. Catal.*, vol. 130, no. 1, pp. 257–267, 1991.
- [176] K. Watanabe, N. Oshio, T. Kawakami, and T. Kimura, "Isomerization reactions with sulfur-containing pentane over Metal/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 272, no. 1–2, pp. 281–287, 2004.
- [177] K. Watanabe, T. Kawakami, K. Baba, N. Oshio, and T. Kimura, "Effect of metals on the catalytic activity of sulfated zirconia for light naphtha isomerization," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 9, no. 1, pp. 17–24, 2005.
- [178] T. Kimura, T.; Oshio, N; Hagiwara, K.; Kawakami, "Patent 353444A," 353444A, 2001.
- [179] G. A. Urzhuntsev, E. V. Ovchinnikova, V. A. Chumachenko, S. A. Yashnik, V. I. Zaikovskiy, and G. V. Echevsky, "Isomerization of *n*-butane over Pd-SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: Prospects for commercial application," *Chem. Eng. J.*, vol. 238, pp. 148–156, 2014.
- [180] K. Moiler, D. C. Koningsberger, and T. Bein, "Stabilization of Metal Ensembles at Room Temperature : Palladium Clusters in Zeolites," no. 20, pp. 0–4, 1989.
- [181] G. Larsen, E. Lotero, R. D. Parra, L. M. Petkovic, H. S. Silva, and S. Raghavan, "Characterization of palladium supported on sulfated zirconia catalysts by DRIFTS, XAS and *n*-butane isomerization reaction in the presence of hydrogen," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 130, no. 2, pp. 213–226, 1995.
- [182] J. Haber, J. H. Block, and B. Delmon, "Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no. 8–9, pp. 1257–1306, 1995.
- [183] G. Öhlmann, "Handbook of Heterogeneous Catalysis," *Zeitschrift für Phys. Chemie*,

- vol. 208, no. Part\_1\_2, pp. 274–278, 1999.
- [184] G. J. Hutchings and J. C. Védrine, “Heterogeneous Catalyst Preparation BT - Basic Principles in Applied Catalysis,” M. Baerns, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 215–258.
- [185] P. Munnik, P. E. De Jongh, and K. P. De Jong, “Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6687–6718, 2015.
- [186] C. J. G. van der Grift *et al.*, “Preparation and characterization of porous silica spheres containing a copper(oxide) catalyst,” *Appl. Catal.*, vol. 65, no. 2, pp. 225–239, 1990.
- [187] L. M. Knijff, P. H. Bolt, R. Van Yperen, A. J. Van Dillen, and J. W. Geus, “Production of Nickel-on-Alumina Catalysts from Preshaped Support Bodies,” in *Preparation of Catalysts V*, vol. 63, no. Supplement C, G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange, and B. B. T.-S. in S. S. and C. Delmon, Eds. Elsevier, 1991, pp. 165–174.
- [188] P. J. Van Den Brink, A. Scholten, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, E. Boellaard, and A. M. Van Der Kraan., “Deactivation of Iron Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide To Elemental Sulfur,” in *Catalyst Deactivation 1991*, vol. 68, no. Supplement C, C. H. Bartholomew and J. B. B. T.-S. in S. S. and C. Butt, Eds. Elsevier, 1991, pp. 515–522.
- [189] G. R. Meima *et al.*, “Application of Precursors of Catalytically Active Materials on Preshaped Supports by Impregnation with Solutions of Badly Crystallizing Compounds,” in *Preparation of Catalysts IV*, vol. 31, no. Supplement C, B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, and G. B. T.-S. in S. S. and C. Poncelet, Eds. Elsevier, 1987, pp. 83–101.
- [190] D. Basmadjian, G. N. Fulford, B. I. ParsonsP, and D. S. Montgomery, “The control of the pore volume and pore size distribution in alumina and silica gels by the addition of water soluble organic polymers,” *J. Catal.*, vol. 1, no. 6, pp. 547–563, Dec. 1962.
- [191] J. S. Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism,” vol. 359, pp. 150–152, 1992.
- [192] P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, H. Reichert, F. Schuth, and K. K. Unger, “Physisorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, no. 19, pp. 2965–2967, 1994.
- [193] U. Ciesla *et al.*, “Surfactant controlled preparation of mesostructured transition-metal

- oxide compounds,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 11, pp. 1387–1388, 1994.
- [194] H. Ohtsuka, “The selective catalytic reduction of nitrogen oxides by methane on noble metal-loaded sulfated zirconia,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 33, no. 4, pp. 325–333, 2001.
- [195] G. A. Urzhuntsev, E. V. Ovchinnikova, V. A. Chumachenko, S. A. Yashnik, V. I. Zaikovskiy, and G. V. Echevsky, “Isomerization of n-butane over Pd-SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: Prospects for commercial application,” *Chem. Eng. J.*, vol. 238, pp. 148–156, 2014.
- [196] A. L. Patterson, “The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination,” *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, Nov. 1939.
- [197] S. Ardizzone, C. L. Bianchi, G. Cappelletti, and F. Porta, “Liquid-phase catalytic activity of sulfated zirconia from sol–gel precursors: the role of the surface features,” *J. Catal.*, vol. 227, no. 2, pp. 470–478, Oct. 2004.
- [198] F. Heshmatpour and R. B. Aghakhanpour, “Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 80–87, 2012.
- [199] A. Hofmann and J. Sauer, “Surface Structure of Hydroxylated and Sulfated Zirconia. A Periodic Density-Functional Study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 38, pp. 14652–14662, Sep. 2004.
- [200] X. Li, K. Nagaoka, and J. A. Lercher, “Labile sulfates as key components in active sulfated zirconia for n-butane isomerization at low temperatures,” *J. Catal.*, vol. 227, no. 1, pp. 130–137, Oct. 2004.
- [201] C. Breitung *et al.*, “Activation and isomerization of n-butane on sulfated zirconia model systems—an integrated study across the materials and pressure gaps,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 27, pp. 3600–3618, 2007.
- [202] E. TANI, M. YOSHIMURA, and S. SŌMIYA, “Formation of Ultrafine Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Powder Under Hydrothermal Conditions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, no. 1, pp. 11–14, 1983.
- [203] B. Bondars *et al.*, “Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia,” *Journal of Materials Science*, vol. 30, no. 6, pp. 1621–1625, 1995.
- [204] F. C. Frank and J. S. Kasper, “Acta Crystallogr.,” vol. 184, 1958.
- [205] G. Larson, F., McCarthy, “McCarthy,” North Dakota, USA, 1985.
- [206] H. W. Smith, D.K.; Newkirk, “Acta Crystallographic.” pp. 983–991, 1965.

- [207] C. Su, J. Li, D. He, Z. Cheng, and Q. Zhu, "Synthesis of isobutene from synthesis gas over nanosize zirconia catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 202, no. 1, pp. 81–89, Jul. 2000.
- [208] C. J. Howard, R. J. Hill, and B. E. Reichert, "Structures of  $\text{ZrO}_2$  polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 44, no. 2, pp. 116–120, 1988.
- [209] V. V. Khitrova, V.I.; Klechkovskaya, "Sov. Phys. Crystallogr." pp. 70–73, 1985.
- [210] D. Farcasiu, J. Q. Li, and S. Cameron, "Preparation of sulfated zirconia catalysts with improved control of sulfur content II. Effect of sulfur content on physical properties and catalytic activity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 154, no. 1–2, pp. 173–184, Jun. 1997.
- [211] R. A. Comelli, C. R. Vera, and J. M. Parera, "Influence of  $\text{ZrO}_2$  Crystalline Structure and Sulfate Ion Concentration on the Catalytic Activity of  $\text{SO}_2$ -4-  $\text{ZrO}_2$ ," *J. Catal.*, vol. 151, no. 1, pp. 96–101, Jan. 1995.
- [212] J. G. P. Evans, P.A; Stevens, R.; Binner, "Quantitative X-ray diffraction analysis of polymorphic mixes of pure zirconia.pdf," *Br. Ceram. Trans. J.*, vol. 83, pp. 39–43, 1984.
- [213] V. N. Filipovich and A. M. Kalinina, "Critical Amorphization Radius of Crystals," *Struct. Glass*, vol. 5. p. 34, 1965.
- [214] A. Patel, V. Brahmkhatri, and N. Singh, "Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia," *Renew. Energy*, vol. 51, pp. 227–233, 2013.
- [215] N. Lohitharn and J. G. Goodwin, "n-Butane isomerization on sulfated zirconia: How olefins affect surface intermediate concentration," *J. Catal.*, vol. 245, no. 1, pp. 198–204, 2007.
- [216] V. K. Ivanov *et al.*, "pH control of the structure, composition, and catalytic activity of sulfated zirconia," *J. Solid State Chem.*, vol. 198, pp. 496–505, 2013.
- [217] S. Masciarelli, Roque; Stancich, Silvia; Fernando, "DISTRIBUCIÓN DE MACRO Y MICRO POROS," 2012.
- [218] A. V Neimark and P. I. Ravikovitch, "Capillary condensation in MMS and pore structure characterization," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 44–45, pp. 697–707, Apr. 2001.
- [219] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 207–219, 1998.
- [220] L.M. Olmedo Mosquera and J.L. Tello Nacato, "Optimización del proceso de síntesis

del óxido de nitruro de Boro y Carbono (BCNO) a partir de úrea y ácido bórico",  
Escuela Politécnica Nacional, 2017